

**Remarks/Arguments:**

**Introduction**

Claim 1 has been amended to include the limitations of previously presented claims 3 and 9. Claim 3 has been amended to describe the transmission of high kinetic energies as being 35 g to 50 g and higher. Support for this amendment to claim 3 may be found in the specification at paragraphs [0021] and [0035]. Claim 16 has been rewritten to include method steps. Claims 17-19 have been added. Support for newly added claim 17 maybe found in the Specification at paragraph [0024]. Support for newly added claim 18 maybe found in the Specification at paragraphs [0046] and [0057]. Support for newly added claim 19 maybe found in the Specification at paragraph [0045].

Paragraphs [0040] and [0059] have been amended for minor informalities.

No new matter is introduced with these amendments. Entry of the amendments is respectfully requested.

**Section 112 Rejections**

Claim 2, 3 and 16 were rejected under 35 U.S.C. §112, second paragraph, as allegedly being indefinite. Applicants respectfully traverse.

The Examiner has objected to the use of the term "high" in these claims. It is respectfully submitted that the use of "high" with respect to "high kinetic energy", "high mechanical energy" and/or "high energy mill" within the scope of the previously presented claims 2, 3 and 16 would not be indefinite to one of ordinary skill in the art. The notion "high" in "high kinetic energy" or in "high mechanical energy" are relative to the milling techniques of the prior art. In conventional, prior art milling technologies velocities of about 5 meter per second are common. In contrast, the milling of the present invention utilizes strong g-forces, typically by using high

relative velocities of for instance 14 meter per second or higher, as described in the Specification at paragraph [0025]. Thus, one of ordinary skill in the art would appreciate “high kinetic energy”, “high mechanical energy” and/or “high energy mill” as being greater relative to the milling techniques of the prior art. To further support this, please find enclosed documents labeled “Exhibits 1-3” (Exhibit-1: Fritsch Premium Line Brochure, Exhibit-2: G. Kaupp et al, Vorteilspaket, Chemie Technik 31 Jahrgang Nr.6, pp. 58-60; Exhibit-3: G. Kaupp et al, Environmentally Protecting Reactive Milling, Reprint Chemie Technik 2002, 31, pp. 206-208), indicating that the terminology is indeed common to one of ordinary skill in the art of milling. Moreover, please find attached Exhibit 5: Fritsch Operating Instructions, Planetary Micro Mill “Pulverisette 7” and Exhibit 6: Fritsch Classic Line Planetary Mills which are alternate English brochures from Fritsch.

Further, claim 16 has been amended to recite method steps.

Accordingly, reconsideration and withdrawal of the Section 112 rejections are respectfully requested.

#### **Section 102/103 Rejections**

Claims 1-8 and 11-16 were rejected under 35 U.S.C. §102(b) as allegedly being anticipated by WO 96/10539 A1 to Kaczmarek et al. (hereinafter “Kaczmarek”). Applicants respectfully traverse.

Kaczmarek describes ball milling resulting in a phase transition of one iron crystalline material into another iron crystalline material. The presently amended claims are directed to a molecular solid comprising organic molecules or which are of organic origin. Kaczmarek fails to disclose any ball milling and phase transformation of a molecular solid comprising organic molecules or which are of organic origin.

Accordingly, reconsideration and withdrawal of the Section 102(b) rejections over Kaczmarek is respectfully requested.

Claims 1 and 9 were rejected under 35 U.S.C. §102(b) as allegedly being anticipated by JP 06-345992. Claim 10 was rejected under 35 U.S.C. §103(a) as allegedly being obvious over JP 06-345992. Applicants respectfully traverse.

JP 06345992 discloses the conversion of a metal-free phthalocyanine from a type-X form to an alpha-form by treating the substance by milling.

The abstract of JP 06345992 fails to disclose the exact conditions of such conversion. From the computer based translation provided by the Examiner, it is clear from paragraph [0022] that JP 06345992 does not relate to phase conversion using high mechanical or kinetic energies, given the fact that a rotational speed of only 100 rpm is used in combination with an alumina ball of 2 g (20 mm diameter) in a 2000 ml pot. The result is that a transition of the polymorphic phase is very slow, necessitating grinding for 35 days (!) and everyday sampling to provide adequate conversion. This indicates the use of conventional technology in obtaining the phase transition.

A crucial point in the present invention is the transfer of kinetic energy during the process which should be transferred within a very short period of time instead of the thermal energy that is developed during the grinding process with very prolonged milling times as used in JP 06345992. See in this respect also the application in [0036], describing conditions below room temperature. Under conditions of JP 06345992, thermal decomposition or melting is likely to occur due to warming of the milling cavity and/or the balls as a consequence of shear and frictional forces, whereas the use of high kinetic processing or HKP and the occurrence of "hot spots" during the collision of the balls allows the transfer of enough kinetic energy to induce the

phase transformation but at the same time, as a consequence of the short contact times, avoids the deterioration of the organic compound.

As mentioned on [0028] of the present application, the resulting energy is a function of the mass and the velocity of the used balls during the milling process, wherein the velocity - resulting from the velocity of circulation, which is influenced by the diameter and rotations per minute (rpm) - enters into square.

Two documents mention above, (Exhibit-2: G. Kaupp et al, Vorteilspaket, Chemie Technik 31 Jahrgang Nr.6, pp. 58-60; Exhibit-3: G. Kaupp et al, Environmentally Protecting Reactive Milling, Reprint Chemie Technik 2002, 31, pp. 206-208) compare the mentioned velocity of HKP and common ball mills which were included in the experimentation of the present application. Additionally, g-forces depend on the velocity of circulation, the diameter and rotations per minute (rpm), respectively. In this respect, reference is made to a further document (Exhibit-4: Probenvorbereitung, LabotPraxis) that describes the "Pulverisette 7" used in the examples of the present application and Exhibit-1, i.e., Fritsch Premium Line Brochure, that describes the latest planetary Ball mill of Fritsch.

Exhibit-4, i.e., Probenvorbereitung, LabotPraxis, discloses that a g-force up to 47 g could be obtained depending on the used rotations per minute. This g-force, obtained at the maximum of rpm (800 rpm), is about twice as high as of common ball mills (see in this respect also the application on page 4, line 8-16, line 28 to page 5 line 1).

Exhibit-1, i.e., Fritsch Premium Line Brochure, demonstrates that g-forces up to 95 g can be obtained (see page 3).

To demonstrate that the application of energy is an important point of the presently claimed invention, some experiments have been performed to demonstrate the differences in the resulting products. Examples 2.3 and 2.4 were performed at 800 rpm and a conversion of form 2

Application No.: 10/587,498  
Amendment and Response dated January 27, 2009  
Reply to Office Action of October 29, 2008  
Docket No.: 903-196 PCT/US  
Page 10

to form 1 of acetalzolamide was obtained. In examples 2.5 and 2.6, the same experiment was performed but at 400 rpm and no conversion was found. The relevant XRPDs' may be found in the priority application DE 10 2004 004 122 A1, a copy of which is also attached for the convenience of the Examiner.

Hence, JP06-345992 fails to disclose the application of "high mechanical" or "kinetic energy" in the phase transition of organic molecular solids. JP06-345992 also fails to teach that technologies using "high mechanical" or "kinetic energy" may improve on the speed and completeness of the phase transitions in organic molecules.

Accordingly, reconsideration and withdrawal of the Section 102(b) and 103(a) rejections over JP06-345992 are respectfully requested.

#### Summary

Therefore, Applicants respectfully submit that independent claims 1, 16, 18 and 19, and all claims dependent therefrom, are patentably distinct. This application is believed to be in condition for allowance. Favorable action thereon is therefore respectfully solicited.

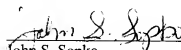
Should the Examiner have any questions or comments concerning the above, the Examiner is respectfully invited to contact the undersigned attorney at the telephone number given below.

A claim fee of \$220.00 is believed to be due for the presentation of one independent claim in excess of three. The Commissioner is hereby authorized to charge payment of the excess independent claim fee of \$220.00 or any additional fees associated with this communication, or credit any overpayment, to Deposit Account No. 08-2461. Such authorization includes authorization to charge fees for extensions of time, if any, under 37 C.F.R.

Application No.: 10/587,498  
Amendment and Response dated January 27, 2009  
Reply to Office Action of October 29, 2008  
Docket No.: 903-196 PCT/US  
Page 11

§ 1.17 and also should be treated as a constructive petition for an extension of time in this reply or any future reply pursuant to 37 C.F.R. § 1.136.

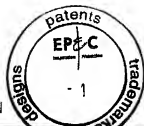
Respectfully submitted,

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "John S. Sopko", is written over a horizontal line.

John S. Sopko  
Registration No.: 41,321  
Attorney for Applicants

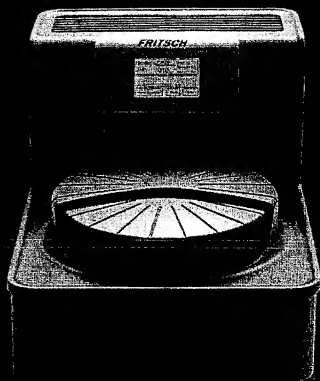
HOFFMANN & BARON, LLP  
6900 Jericho Turnpike  
Syosset, New York 11791  
(973) 331-1700

Exhibit 1



**FRITSCH**

premium line · PLANETENMÜHLEN



**IDEAL FÜR**

PHARMA  
MECHANISCHES LEGIEREN  
METALLURGIE  
KERAMIK  
MATERIALFORSCHUNG  
GEOLOGIE UND MINERALOGIE  
CHEMIE  
BIOLOGIE



**> premium line**

## FRITSCH *premium line* - QUANTENSPRUNG IN DIE NANO-KLASSE

Entdecken Sie mit der neuen FRITSCH *premium line* eine völlig neue Dimension des High-Tech-Mahlens: Zum ersten Mal haben wir die Becher unserer Hochleistungs-Planetenmühlen versenkt. Genial einfach - genial in der Wirkung! So erreichen wir nie gekannte Umdrehungszahlen und ultra-feine Mahlergebnisse bis in den Nano-Bereich.

**SCHNELLER, EINFACHER UND SICHERER ALS JE ZUVOR.**



Das Familienunternehmen FRITSCH ist einer der international führenden Hersteller anwerk-

zeugorientierter Laborgeräte. 1961 kam das weltweit erste FRITSCH Labor-Planetenmühle mit

fliegend gesägten Mahlbechern als Patent von FRITSCH auf den Markt. 1996 folgte dann die

### **FRITSCH. WIR SETZEN STANDARDS.**

erste Planeten-Mörsermühle mit nur einer Mahlstation. Seitdem sind FRITSCH Planetarmühlen

der Standard in Industrie- und Forschungslabors auf der ganzen Welt. Jetzt definiert FRITSCH die

Planetarmühle neu - mit der FRITSCH *premium line*.



Besonders schön, besonders praktisch: Das neue, kompakte Design der FRITSCH *premium line* passt ideal zu den gestiegenen Anforderungen eines modernen Labors. Modernste Technik vereint höchste Leistung, besondere Sicherheit und leisen Lauf mit geringstem Platzbedarf

**Jetzt neu:** extremes High-Speed-Mahlen durch versenkte Becher mit bis zu 1100 U/min und revolutionärer 95-facher Erdbeschleunigung für bessere Ergebnisse in kürzerer Zeit.

**Jetzt neu:** der ergonomisch angeordnete Touchscreen mit besonders logisch aufgebauter Menüstruktur in 10 Sprachen zur einfachen, intuitiven Benutzerführung.

**Jetzt neu:** perfekte Integration in die IT-Struktur Ihres Labors durch integrierte Ethernet-, Bluetooth- und USB-Schnittstellen – so wird Protokollierung leicht gemacht.



**Jetzt neu:** 10-Plus als Wahlkriterium für Spezialanfertigungen aus hochfestem Material. Jetzt verfügbar in 10 Sprachen.

# SCHNELLER.

## 1100 U/min

**FEINERE MAHLERGEBNISSE IN KÜRZERER ZEIT!**

**IHR PRAXIS-VORTEIL:**

HER KLEINERES GRÜBELN DANK MEHR LEISTUNG: 100% KAFFEE  
IN 15 SEKUNDEN ZERMAHLEN.



# SICHERER.

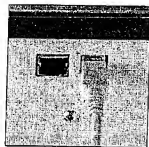


## INNOVATIVE TECHNOLOGIE FÜR HÖCHSTE PROZESS- SICHERHEIT UND EXAKTE REPRODUZIERBARKEIT

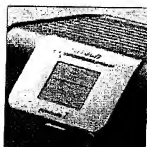
So sicher war das Mahlen noch nie: Mit der revolutionären SelfLOCK-Technik der Mahlbecher, der automatisch überprüften Arretierung in der Mühle, der Blockierung bei unzulässigen Betriebszuständen und der neuen Abschaltautomatik bei Unwucht sind Mensch und Maschine bestens geschützt.



Prozesssicherheit neu definiert: Über einen speziellen RFID-Chip erkennt die Mühle die eingesetzten Mahlbecher automatisch, optimiert danach die Drehzahl und verhindert unzulässige Mahleinstellungen.



Besonders praktisch: Der automatische Parameter-Check vor jeder Mahlung garantiert exakte Reproduzierbarkeit. Über USB, Bluetooth und Ethernet lassen sich alle Daten besonders einfach und zeitsparend auslesen.



Ein übersichtlicher Touchscreen lenkt einfach und präzise durch die Menüstruktur, gewünschte Startzeiten können leicht und präzise programmiert werden.



IHR PRAXIS-VORTEIL:

**GARANTIERT KONSTANTE UND OPTIMALE ERGEBNISSE  
- FEHLBEDIENUNG AUSGESCHLOSSEN.**

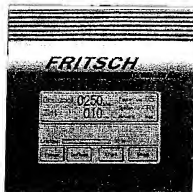
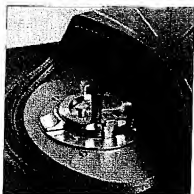
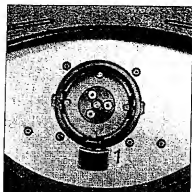
# PLANETEN-MIKROMÜHLE PULVERISETTE 7 premium line

Die kleinste Planetenmühle der *premium line* arbeitet mit zwei Mahlbechern der Größe 20 ml, 45 ml oder 80 ml, die sich mit einem Übersetzungsverhältnis von 1 : -2 relativ zur Hauptscheibe drehen

Durch die enorme Drehgeschwindigkeit der Hauptscheibe – bis zu 1100 U/min – erreicht die PULVERISETTE 7 *premium line* sensationelle **Zentrifugalbeschleunigungen bis zum 95-fachen der Erdbeschleunigung**. Damit liegt der Energieeintrag rund 150 % über dem der klassischen Planetenmühlen.

Ihr Vorteil: kürzeste Mahlzeiten in jeder gewünschten Endfeinheit bis in den Nano-Bereich.

| PULVERISETTE 7 premium line                      |   |
|--|---|
| Anzahl Mahlstationen                             | 2                                       |
| Mahlbechergrößen                                 | 20, 45, 80 ml                           |
| max. Aufgabekorngröße (je nach Material)         | 5 mm                                    |
| max. Mahlgewicht                                 | 9,5 g                                   |
| max. Probenmenge                                 | 20 ml                                   |
| Reibhohlraum                                     | 0,3 µm                                  |
| typische Mahldauer (z. B. Quarzsand auf < 40 µm) | 4 min                                   |
| Mahlprozess                                      | locken/mass                             |
| Drehzahl Hauptscheibe                            | 100 – 1100 U/min                        |
| Übersetzungsverhältnis                           | 1 : -2                                  |
| wirksamer Durchmesser Hauptscheibe               | 140 mm                                  |
| Zentrifugalbeschleunigung                        | 95 g                                    |
| Schnittstellen                                   | USB, Bluetooth, Ethernet                |
| Leistungsverbrauch                               | 100-240 V ~, 50/60 Hz, 1100 W mit Motor |
| Motorwirkungsleistung nach VDE 0530, EN 60034    | 0,94 kW                                 |
| Gewicht  | max. 44 kg brutto/31 kg netto           |
| Abmessungen B x T x H                            | Ischgerät: 40 x 58 x 38 cm              |
| Verpackung                                       | Pulverisette-Karton: 68 x 52 x 66 cm    |



**Besonders praktisch:** Der übersichtliche Touchscreen der PULVERISETTE 7 ist mit einem Handgriff verstellbar und lässt sich so ganz leicht an jede Aufstellsituation anpassen.



# PERFEKT DURCHDACT – DIE INTELLIGENTEN *premium line*-MAHLBECHER

Als revolutionäre Einheit von Becher und Deckel sorgen die völlig neuartigen Mahlbecher der *premium line* für den schnellsten und einfachsten Becherwechsel, den es je gab.

Alle *premium line*-Mahlbecher sind in rostfreiem Stahl gefasst, haben eine Kennzeichnung und ein Beschriftungsfeld. Ein RFID-Chip speichert die exakten Parameter des Mahlbechers. Der Vorteil: Beim Einsetzen in die Mühle erkennt die Steuerung den spezifischen Becher und setzt die Mahlparameter automatisch auf maximal zulässige Voreinstellungswerte. Einfacher und sicherer geht es nicht!



Mahlbecher für die PULVERISETTE 7 *premium line* gibt es in den Größen 20 ml, 45 ml und 80 ml. Dabei haben alle *premium line*-Mahlbecher den gleichen Innendurchmesser – unabhängig von ihrem Fassungsvermögen. Der Vorteil: Das optimale Übersetzungsverhältnis wird nicht durch unterschiedliche Mahlbechergeometrien beeinträchtigt.

## Materialdaten Mahlbecher/Mahlkugeln

| Werkstoff                | Hauptbestandteil des Werkstoffs* | Dichte g/cm³ | Abriebfestigkeit | Einsatz für Mahlgut                 |
|--------------------------|----------------------------------|--------------|------------------|-------------------------------------|
| Achat                    | SiO <sub>2</sub>                 | 2,65         | gut              | weiche bis mittelharte Proben       |
| Sinterkorund             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 3,8          | bedingt gut      | mittelharte, faserige Proben        |
| Siliziumnitrid           | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>   | 3,1          | extrem gut       | abrasive Proben, eisenfreie Mahlung |
| Zirkonoxid               | ZrO <sub>2</sub>                 | 5,7          | sehr gut         | faserige, abrasive Proben           |
| rostfreier Stahl         | Fe – Cr – Ni                     | 7,8          | bedingt gut      | mittelharte, spröde Proben          |
| gehärteter Stahl         | Fe – Cr                          | 7,9          | gut              | harte, spröde Proben                |
| Hartmetall Wolframkarbid | WC                               | 14,89        | sehr gut         | harte abrasive Proben               |

\* Unter [www.fritsch.de](http://www.fritsch.de) finden Sie die jeweiligen Richtanalysen mit Detail-Informationen zu den Werkstoffen

### I. Mahlkugeln ≥ 5 mm: empfohlene Anzahl Kugeln pro Mahlbecher

| Mahlbecher/<br>Nutzinhalt (Mahlgut) | 20 ml<br>1 – 9 ml | 45 ml<br>3 – 20 ml | 80 ml<br>1 – 30 ml |
|-------------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| Kugeln Ø                            |                   |                    |                    |
| 20 mm                               |                   |                    | 5                  |
| 15 mm                               |                   | 7                  | 10                 |
| 10 mm                               | 10                | 18                 | 30                 |
| 5 mm                                | 80                | 180                | 250                |

### II. Mahlkugeln ≤ 3 mm: empfohlene Kugelmwaage pro Mahlbecher In Gramm

| Mahlbecher/<br>Nutzinhalt (Mahlgut) | 20 ml<br>1 – 9 ml | 45 ml<br>3 – 20 ml | 80 ml<br>1 – 30 ml |
|-------------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| Werkstoff                           |                   |                    |                    |
| Zirkonoxid                          | 30                | 70                 | 100                |
| gehärteter Stahl                    | 40                | 90                 | 150                |
| Hartmetall Wolframkarbid            | 80                | 200                | 300                |

Mahlkugeln mit Durchmesser 3 mm und kleiner müssen eingewogen werden. Die o. a. Tabelle gibt Ihnen die notwendige Einwaage je Mahlbecher an.

Die Menge der Mahlkugeln kann um bis zu 15 % reduziert werden, allerdings ist dann mit erhöhtem Abrieb zu rechnen. Die angegebene Kugelfüllung pro Becher ist die Mindestmenge; je nach Materialverhalten sollte sie eventuell erhöht werden.  
Im Normalfall werden Mahlbecher und Kugeln aus gleichem Material eingesetzt. Zur Verkürzung der Mahldauer können größere oder schwerere Kugeln mit höherer Dichte eingesetzt werden, z. B. Wolframkarbidkugeln im Stahlbecher oder Zirkonoxidkugeln im Siliziumnitridbecher.



## PLANETEN-MIKROMÜHLE PULVERISIERTE 7 PREMIUM LINE

Gerät ohne Mahlbecher und Kugeln  
 OT 5000 00 für 100-240 V/1- 50/60 Hz 1100 Watt



Durch einen fixierten O-Ring im Deckel schließen die premium line Mahlbecher so dicht, dass auch die Mahlung in Suspension ohne Zusatzdichtung ganz problemlos möglich ist



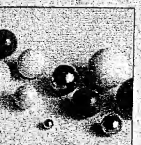
Alle Standarddeckel sind mit einem Entlüftungsventil ausgestattet. Ein eventueller Überdruck im Mahlbecher wird kontrolliert ausgeglichen. Der Mahlbecher kann einfach und sicher geöffnet werden



Die premium line-Begassungsdeckel erleuben das Mahlen unter Schutz- und mechanisches Legieren – schnell und sicher in der Funktion



Für beste Mahlergebnisse in jedem Einzelfall gibt es alle premium line-Mahlbecher in 7 verschiedenen Materialien. Verunreinigungen der Proben durch unerwünschten Abrieb können so gezielt vermieden werden.



Zum Erreichen bester Mahlergebnisse werden Mahlkugeln in unterschiedlichen Größen und Materialien angeboten. Damit kann die Mahlung optimal auf jede einzelne Anwendung abgestimmt werden.

## MAHLBECHER MIT DECKEL UND DICHTUNG

## Mahlbecher 80 ml

- 50.9620.00 Achat, mit Stahlfassung
- 50.9630.00 Sinterkorund (99.7 %  $Al_2O_3$ ) mit Stahlfassung
- 50.9670.00 Silikonitrid, mit Stahlfassung
- 50.9660.00 Zirkonoxid, mit Stahlfassung
- 50.9610.00 rostfreier Stahl, mit Stahlfassung
- 50.9650.00 gehärteter Stahl, mit Stahlfassung
- 50.9640.00 Hartmetall Wolframkarbid, mit Stahlfassung

## Mahlbecher 45 ml

- 50.9720.00 Achat, mit Stahlfassung
- 50.9730.00 Sinterkorund (99.7 %  $Al_2O_3$ ) mit Stahlfassung
- 50.9770.00 Silikonitrid, mit Stahlfassung
- 50.9760.00 Zirkonoxid, mit Stahlfassung
- 50.9710.00 rostfreier Stahl, mit Stahlfassung
- 50.9750.00 gehärteter Stahl, mit Stahlfassung
- 50.9740.00 Hartmetall Wolframkarbid, mit Stahlfassung

## Mahlbecher 20 ml

- 50.9820.00 Achat, mit Stahlfassung
- 50.9830.00 Sinterkorund (99.7 %  $Al_2O_3$ ) mit Stahlfassung
- 50.9870.00 Silikonitrid, mit Stahlfassung
- 50.9860.00 Zirkonoxid, mit Stahlfassung
- 50.9810.00 rostfreier Stahl, mit Stahlfassung
- 50.9850.00 gehärteter Stahl, mit Stahlfassung
- 50.9840.00 Hartmetall Wolframkarbid, mit Stahlfassung

- 84.0025.15 Ersatzdichtung Viton 52 x 3 mm für alle Mahlbecher 80 ml, 45 ml, 20 ml Volumen

## ZUBEHÖR ZUM MAHLEN UNTER SCHUTZ- UND ZUM MECHANISCHEN LEGIEREN

## Begassungsdeckel mit Ventilen und Dichtung

## für Mahlbecher 80 ml, 45 ml, 20 ml

- 50.9627.00 Achat, mit Stahlfassung
- 50.9637.00 Sinterkorund (99.7 %  $Al_2O_3$ ) mit Stahlfassung
- 50.9677.00 Silikonitrid, mit Stahlfassung
- 50.9667.00 Zirkonoxid, mit Stahlfassung
- 50.9617.00 rostfreier Stahl, mit Stahlfassung
- 50.9657.00 gehärteter Stahl, mit Stahlfassung
- 50.9647.00 Hartmetall Wolframkarbid, mit Stahlfassung

- 84.0025.15 Ersatzdichtung Viton 52 x 3 mm für alle Mahlbecher 80 ml, 45 ml, 20 ml Volumen

## MAHLKUGELN (STÜCK)

## Mahlkugeln 20 mm Ø

- 55.0200.05 Achat, poliert
- 55.0200.08 Sinterkorund (99.7 %  $Al_2O_3$ )
- 55.0200.31 Silikonitrid
- 55.0200.27 Zirkonoxid
- 55.0200.10 rostfreier Stahl
- 55.0200.06 gehärteter Stahl
- 55.0200.08 Hartmetall Wolframkarbid

## Mahlkugeln 15 mm Ø

- 55.0100.05 Achat, poliert
- 55.0100.08 Sinterkorund (99.7 %  $Al_2O_3$ )
- 55.0100.31 Silikonitrid
- 55.0100.27 Zirkonoxid
- 55.0100.10 rostfreier Stahl
- 55.0100.06 gehärteter Stahl
- 55.0100.08 Hartmetall Wolframkarbid

## Mahlkugeln 10 mm Ø

- 55.0100.05 Achat, poliert
- 55.0100.08 Sinterkorund (99.7 %  $Al_2O_3$ )
- 55.0100.31 Silikonitrid
- 55.0100.27 Zirkonoxid
- 55.0100.10 rostfreier Stahl
- 55.0100.06 gehärteter Stahl
- 55.0100.08 Hartmetall Wolframkarbid

## Mahlkugeln 5 mm Ø

- 55.0050.05 Achat, poliert
- 55.0050.08 Sinterkorund
- 55.0050.10 rostfreier Stahl
- 55.0050.06 gehärteter Stahl
- 55.0050.08 Hartmetall Wolframkarbid

## MAHLKUGELN &lt; 5 mm Ø (100-G-PACKUNG)

- 55.0030.27 Zirkonoxid 3 mm Ø
- 55.0030.27 Zirkonoxid 2 mm Ø
- 55.0015.27 Zirkonoxid 1.5 mm Ø
- 55.0010.27 Zirkonoxid 1 mm Ø
- 55.0005.27 Zirkonoxid 0.5 mm Ø
- 55.0030.09 gehärteter Stahl 3 mm Ø
- 55.0010.09 gehärteter Stahl 1 mm Ø
- 55.0030.08 Hartmetall Wolframkarbid 3 mm Ø
- 55.0010.08 Hartmetall Wolframkarbid 1 mm Ø
- 55.0005.08 Hartmetall Wolframkarbid 0.5 mm Ø

⊙ SCHNELLER ⊙ EINFACHER ⊙ SICHERER

**FRITSCH**  
KLEBER-VERBUND-TECHNIK

FRITSCH  
KLEBER-VERBUND-TECHNIK  
KLEBER-VERBUND-TECHNIK  
KLEBER-VERBUND-TECHNIK  
KLEBER-VERBUND-TECHNIK  
KLEBER-VERBUND-TECHNIK  
KLEBER-VERBUND-TECHNIK  
KLEBER-VERBUND-TECHNIK  
KLEBER-VERBUND-TECHNIK  
KLEBER-VERBUND-TECHNIK



# Vorteilspaket

## Reaktives Mahlen für den Umweltschutz

Hochenergie-Kugelmöhlen, wie sie aus der Forschung und der Industrie bekannt sind, können weitaus mehr, als sie auf den ersten Blick vermuten lassen. Im Technikmaßstab erprobt, können sie für zahlreiche Anwendungen in der industriellen Produktion – teils mit höherer Ausbeute als bei herkömmlichen Verfahren – eingesetzt werden. Ein weiterer Pluspunkt: Die Umwelt wird geschont.

Horizontale Hochenergie Kugelmöhlen sind aus Forschung und Industrie bekannt. Sie ermöglichen mechanisches Legieren (MA), Hochenergie Mahlen (HEM) und reaktives Mahlen (RM) mit höchsten relativen Geschwindigkeiten der Mahlkörper; dies führt zu besonders intensiven Mahleffekten, kurzen Prozesszeiten und Verminderung von Verunreinigungen durch die Mahlwerkzeuge. Entscheidend sind hierbei die Stöße zwischen den Mahlkörpern, aber nicht Scher- und Reibungsphänomene. Da die Mahlkugeln durch einen Rotor innerhalb des Mahlbehälters beschleunigt werden, müssen horizontale Kugelmöhlen nicht unnötigerweise die großen Massen der gesamten Mahlkammern bewegen, wie dies zum Beispiel bei Vibrationsmöhlen der Fall ist. Die gegenwärtigen Systeme sind für Mahlkammer-Kapazitäten von 0,5 bis 400 l verfügbar. Das Bereitstellen größerer Volumina erscheint möglich.

### Horizontale Rotor-Kugelmühle macht das Rennen

Für den Umweltschutz gibt es verschiedene Anwendungen. Diese betreffen mecha-

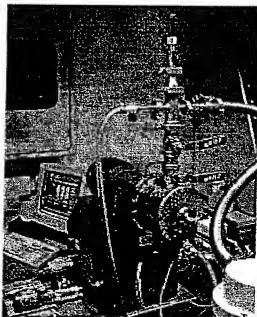
nisches Legieren unterschiedlicher Metalle und/oder Keramiken, Dekontamination gefährlicher Rückstände mit Hilfe der Tribochemie und abfallfreie organisch-chemische Festkörper-Synthesen mit einer 100 %igen Ausbeute. Diese Verfahren sind besonders günstig in ökonomischer und ökologischer Hinsicht. In den meisten Fällen können die Mahlungen semi-automatisch durchgeführt werden, wenn sie an ein kontinuierliches oder semikontinuierliches Pulvertrennsystem (auto-batch) gekoppelt werden.

Verschiedene Typen industrieller Möhlen sind im praktischen Einsatz. Schwingmöhlen müssen die Masse der Mahlkammern mitbewegen, so dass ihre Größe und Nutzung in herkömmlicher Umgebung begrenzt ist. Dasselbe gilt für einfache Trommel-Kugelmöhlen mit rotierendem Mahlbehälter. Strahlmöhlen erfordern große Luft- oder Inertgasströme und dies begrenzt ihren Einsatz beim reaktiven Mahlen. Horizontale oder vertikale Schlagmöhlen fehlt es an beträchtlichem kinetischen Einfluss. Planeten- und Schüttel-Kugelmöhlen sind auf Labormaßstab begrenzt. Günstiger scheint daher der Einsatz von horizontalen Rotor-Kugelmöhlen. Sie können bei Trockenmahlungen unter kontrollierten Bedingungen im Vakuum oder unter Inertgas mit sehr hohen relativen Geschwindigkeiten der Mahlkörper – bis zu  $14 \text{ m s}^{-1}$  – betrieben werden, wie sie anderen Mühltypen mit maximal  $5 \text{ m s}^{-1}$  nicht zur Verfügung stehen. Bild 1 zeigt eine horizontale Rotormühle mit einer 2 l-Mahlkammer die auf einem Tisch neben dem Computer zur Prozesskontrolle mit Wasserkühlung bei Rotationsfrequenzen bis zu  $1800 \text{ min}^{-1}$  betrieben wird.

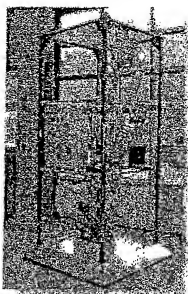
### Allen Verfahren gemeinsam: hohe kinetische Energie

Ein wichtiges Kriterium ist das kontinuierliche Sammeln des bearbeiteten Pulvers. Dabei darf es zu keiner Verunreinigung der Umgebung kommen. Daher wird bei kontinuierlicher oder semi-kontinuierlicher Prozessführung im großen Maßstab die Pulverabscheidung in einem Zyklus mit internem Gaszyklus bevorzugt. Bild 2 zeigt eine Pilotanlage und ihre Arbeitsweise. Diese Anordnung ermöglicht das vollständige Gewinnren-

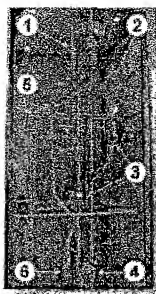
G. Kaupp, M. R. Naimi-Jamal,  
Universität Oldenburg, H. Ren,  
H. Zox, Zox GmbH u. National  
Polytechnic Institute, Mexico



1: Horizontale-Hochenergie Kugelmühle (2 l) mit Vakuum oder Inertgas Beschickung, Bearbeitung und Entladung



2: Photontage einer Hochenergie Kugelmühle mit lufttätigem als zyklischem Trägersystem und Trennungsklassifizierungssystem. Es bedeuten: 1 Seitkanalkollektordichter SRV, 2 Pulverbeladung, 3 Teilprachtheule ZS40, 4 Hochenergie Kugelmühle, 5 Verschlusskloppel ZK70-L, 6 Pulverentnahme

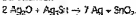


des Mahlguts entweder kontinuierlich oder semi-kontinuierlich im Batchbetrieb ohne Zutritt von Verunreinigungen, wie das für die industrielle Produktion unverzichtbar ist. Größere Mühlen arbeiten nach gleichem Prinzip.

Die verschiedenen Verfahren HEM, MA und RM lassen sich als Prozesse hoher kinetischer Energie (HKP) zusammenfassen, bei denen die Kollision von Mahlkörpern den wesentlichen Teil bei der Energieübertragung auf das Mahlgut ausmacht. Bild 3 stellt das Schema der Kollisionswirkung beim mechanischen Legieren dar. Die grundlegende Gleichung (1) beschreibt den Zusammenhang von kinetischer Energie ( $E_k$ ) mit Masse ( $m$ ) sowie Geschwindigkeit ( $v$ ) der Kugel und zeigt anschaulich, dass der Geschwindigkeit der größte Einfluss z. kommt:

$$E_k = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad (1)$$

Gelb es nur um Zerkleinern und/oder Deformieren von Grobkörnern, wie beispielsweise Erzeugen von Metallpulver oder Pulverisierung von Keramik, spricht man von HEM. Die Definition von RM erfordert eine chemische Reaktion zwischen verschiedenen Pulvern während des Mahlgangs, wie etwa bei der Reaktion



Das Erzeugen einer ultrafeinen Dispersion der chemisch ungetrennten Partikel in einer Matrix kann vielfach sein. Bei diesen Prozessen entstehen keine Kaffee, sie sind daher umweltfreundlich. Die Tabelle in Bild 4

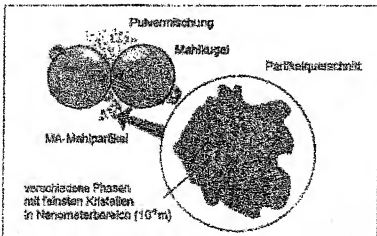
fasst die wichtigsten Anwendungen und Produkte von HKP zusammen.

### Vielversprechende Ergebnisse: Tribochemie mit Oxiden

Sand besteht aus Quarz ( $SiO_2$ ), der ein unendliches kovalentes Kristallgitter besitzt. Bei seiner Spaltung werden alle Si-O-Bindungen gebrochen, die zwischen den beiden Bruchstücken bestehen und die frisch erzeugten Flächen sind vollständig ungesättigt mit frei-

en Si- und O-Si-Oberflächen-Radikalen sowie anderen hochreaktiver Spezies. Es liegt ein lokales Plasma vor, das sich sofort abkühlt. Dies wird seit mehr als 5000 Jahren zum Entzünden von Feuer genutzt. Diese Tribochemie sollte auch die Mineralisierung von giftigen Umweltschadstoffen, wie chlorierte Aromate (PCBs) oder Zinnblei usw. durch Mahlen mit Sand ermöglichen. Dieser Ansatz ist wesentlich umweltfreundlicher und einfacher als die in der Literatur bekannte reduktive Entchlorierung durch abtötender (aromatischer) Rohwasserstoff. Hierbei erfolgt ein Mahlen mit großer Überschuss von metallischem Natrium, oder Magnesium (nach Thermotrocknung gefolgt von Trocknung mit gebrochenem Kalk) und Alkohol in Planeten Kugelmühlen (5 h) oder Exzentralschwingmühlen (80 min), um die entsprechenden (aromatischen) Kohlenwasserstoffe zu erzeugen.

Um die Tribochemie zu nutzen, wurden 0,3 g o-Dichlorbenzol (ein polycyclischer Aromat) oder 1,0 g Tetracyclin (ein gefährliches Zinnorgan) mit 200 g kugelförmigen Quarzsand (0,1 bis 0,5 mm) gemischt und entstaubt bei 1300 min<sup>-1</sup> 1 h lang in der Hochenergie-Kugelmühle Synloyer mit 2 l Volumen gemahlen (Bild 4). Massenspektrometrische Analysen der Pulver oder <sup>1</sup>H-NMR Analysen der Extrakte (Dichlorbenzol, Essigsäure oder Ether) wiesen kein Startmaterial mehr nach. Bei 1 g o-Dichlorbenzol und 200 g Sand gab es noch Spuren des Startmaterials und von Chlorbenzol im Massenspektrum, aber Benzol war nicht vorhanden, weder beim Mahlen in Luft noch in Argon. Dies weist auf Mineralisierung der umweltschädlichen Verbindungen im Plasma der frisch gebrochenen Oberfläche.



3: Schematische Darstellung der Kollision von Mahlkugeln als Haupteffekt der Energieübertragung beim mechanischen Legieren

[illegible]

**6: Tribochemie mit Sand – die Schadstoffe**

c1ccccc1 → Dichtbenzol  
Cc1ccccc1 → Toluol  
c1ccccc1C(=O)OC → Ethylbenzoesäure  
O=C(O)c1ccccc1 → Benzoesäure  
O=C(O)c1ccccc1C(=O)OC → Ethylbenzoesäure  
O=C(O)c1ccccc1C(=O)OC → Ethylbenzoesäure  
Retraubolin

**8: Schematische Darstellung der Kaskaden-Reaktion**

The diagram illustrates a three-step chemical cascade reaction. The starting material is a molecule containing a hydroxyl group and a carboxylic acid group. In the first step, it reacts with a reagent 'R' to form an intermediate where the carboxylic acid has been converted to an ester. In the second step, this intermediate reacts with a reagent 'AD' to form another intermediate with a different ester group. In the final step, the intermediate reacts with a reagent 'CC' to yield the final product, a complex molecule with multiple functional groups and a fused ring system.

626

## Environmentally Protecting Reactive Milling

G KAUPP<sup>1</sup>, M. R. NAIMI-JAMAL<sup>1</sup>, H. REN<sup>2</sup> AND H. ZOZ<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> University of Oldenburg, D-26111 Oldenburg, Germany

<sup>2</sup> Zoz GmbH, D-57482 Wenden, Germany

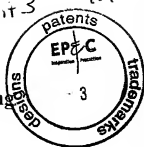
<sup>3</sup> ESIQIE, National Polytechnic Institute, Mexico City, DF 07300, Mexico

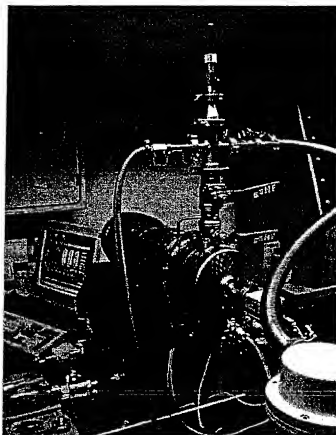
Horizontal high energy ball-mills are known from academic as well as industrial applications in mechanical alloying (MA) [1-4], high energy milling (HEM) [5] and reactive milling (RM) [6]. They supply the highest relative velocity of grinding media, which leads to an intensive grinding effect, short process times and a lower contamination of the processed powders by the milling tools due to a process that is based more on the collision of the grinding media than on their shear and friction interaction. Since the grinding media are accelerated by a horizontally arranged rotor inside the grinding vessel, these devices have the additional advantage of not moving unnecessarily any large masses like e.g. the entire chamber/mill in the cases of vibration ball-mills. The systems are presently available at 0.5 to 400 L grinding chamber capacity [7] and larger volumes seem to be possible. Various existing applications for the environment include MA of different metals and/or ceramics [8], decontamination of dangerous residues by using the tribochemistry of milled sand (SiO<sub>2</sub>) and waste-free organic chemical solid-state syntheses with 100% yield [9]. In particular these procedures are economically and ecologically favorable as in most cases they can be operated semi-automatically if they are combined with a continuous or semi-continuous (auto-batch) powder separation system. We report here on some applications of HEM/RM.

### Equipment

Industrial mills of different types are in practical use. Vibration-mills have to move the mass of the milling chamber. This limits their sizes and they are hard to run in normal environments which is also valid for simple (drum-)ball-mills with a rotating vessel [10]. Jet-mills use large streams of air or inert gas which limits their use in reactive milling. Bead-mills, horizontally or vertically, do not

Exhibit 3

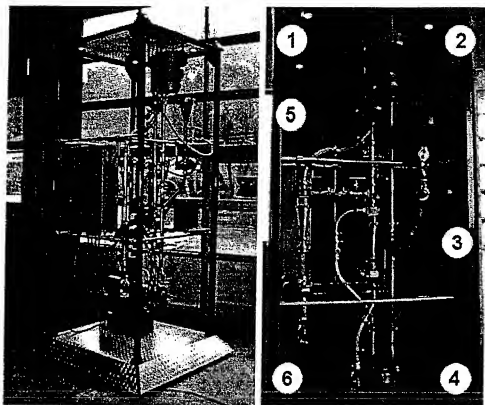




*Figure 1 a 2 L horizontal high energy ball-mill (Simoloyer® CM01-2L) with vacuum and inert-gas loading, operation and unloading*

exhibit a significant kinetic impact, planetary ball-mills and shaker-mills [11] are limited to laboratory size [12]. The most suitable choice were horizontal rotor-mills that can be operated in dry processing at high relative velocity of the grinding media (up to  $14 \text{ m s}^{-1}$ ) that cannot be reached by the other types (up to  $5 \text{ m s}^{-1}$ ) under controlled condition like vacuum or inert gas [12].

Figure 1 shows a horizontal rotor mill with 2 L chamber volume, that can be run on a table next to the process controlling computer. It runs with water cooling at rotation frequencies up to 1800 rpm.



*Figure 2 pilot-setup of a high energy ball mill (Simoloyer® VS01a) with air/inert carrier gas-cycle and separation/classification system 1. Side-Channel Turbine SKV, 2. Powder Charging, 3. Rotary-Vane Feeder ZS40, 4. High Energy Ball Mill Simoloyer® [CM01-21 2s], 5. Cyclon ZK70-L, 6. Powder Discharging*

An important criterium is the continuous collection of the produced powder. There must be no losses and no spoiling of the environment. Therefore, the collection occurs in a cyclone with an internal gas cycle if continuous or semi-continuous (auto-batch) operation [13-14] is desired for larger scale productions. Figure 2 shows a pilot setup and its principle of operation. This equipment allows for complete recovery of the milling product continuously or from various batches in a semi-continuous manner without charging it with impurities as will be important for synthesis and industrial production. Larger mills work equally well.



### High Energy Milling, Mechanical Alloying and Reactive Milling

Mechanical alloying (MA) has been described as a process where powder particles are treated by repeated deformation, fracture and cold welding by highly energetic collisions of grinding media in a milling process. High energy milling (HEM) and reactive milling (RM) are performed by the same processing principle where the variation is in general based on the target of the processing, the transformation effect by the kinetic energy and the starting materials.

The various procedures can be described as high kinetic processing (HKP) where the collision of the grinding media is the main event of kinetic energy transfer from the milling tools into the powder [1-6,15-16]. Fig. 3 shows the schematic of the collision. The basic equation describes the relation between the kinetic energy ( $E_{kin}$ ) and the mass  $m$  and the velocity  $v$  of a ball:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2 \quad (1)$$

It is clearly seen that the maximum relative velocity of the grinding media is the most determining factor contributing to the kinetic energy

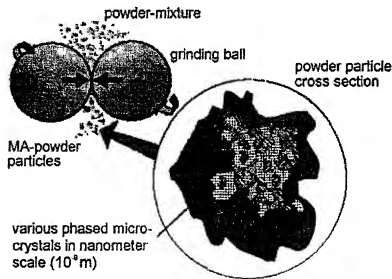


Figure 3: Schematic of the collision as the main event of energy transfer.

An interesting application field of this processing method is particle size reduction [17] and in particular particle deformation [5, 18] to receive a special particle geometry (e.g. flakes of ductile metals). As long as single-systems are regarded, this route is described as HEM.

The definition of RM is suitable if during milling a chemical reaction is wanted and observed. The advantage here can be an ultra-fine dispersion of transformed particles [19] in a matrix (e.g. Ag + SnO<sub>2</sub> where the starting powder is Ag<sub>2</sub>O + Ag<sub>3</sub>Sn) [6]. These processes are environmentally benign as they avoid wastes. Table 1 summarizes the most important applications and products of HKP.

| Applications of High Kinetic Processing (HKP)   |   |                           |
|---|---|---------------------------|
| High Energy Milling                             | Mechanical Alloying                           | Reactive Milling          |
| Surface, shape, particle size                   | alloys (pseudo)                               | chemical reactions        |
| flakes (particle deformed powder)               | nanocrystalline materials                     | contact materials         |
| Particle coating (LPS, S)                       | amorphous materials                           | nanocrystalline materials |
| nanocrystalline materials                       | oxide dispersion strengthened alloys          | mechanochemistry          |
| highly dispersed materials                      | iron and oxide based magnetic materials       | solid state syntheses     |
| soft magnets                                    | bearing materials containing solid lubricants | hydrides - dehydrides     |
| particle size reduction (e.g. enamel, ceramics) | ceramic-metal composites (MMC, CMC, MMC, CCC) | activation of catalysts   |

Table 1. Applications and products of mechanical alloying, high energy milling and reactive milling

### Tribochemistry with Oxides

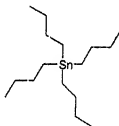
Sand consists of quartz (SiO<sub>2</sub>) which forms an infinite covalent crystal lattice. If it is split all Si-O bonds are broken that existed between the two fragments and the freshly cleaved faces are completely unsaturated with free  $\cdot\text{Si}\cdot$  and  $\cdot\text{O}\cdot\text{Si}\cdot$  surface radicals and other highly reactive species. They represent a local plasma. This plasma tends to be saturated immediately, a fact that has been used for more than 5000 years to ignite fire by hitting flint in air. Such tribochemistry should be also useful for the mineralization of dangerous environmental poisons such as chlorinated aromatics (PCBs, etc.) or tin alkyls etc., if milling with sand is performed. Such endeavour is much easier and more benign than the reductive removal of halogen from polyhalogenated aromatics by milling sea

sand with large excesses of metallic sodium or magnesium (after thermal drying followed by drying with calcium oxide) and ethanol [20] in planetary ball mills (typically 5 h) or eccentric swing-mills (typically 90 min) to form the corresponding (aromatic) hydrocarbons

In order to use benign tribochemistry we milled 0.8 g of *o*-dichlorobenzene (a polychlorinated aromatic) and 1 g of tetrabutyltin (a hazardous tinorganic) with 200 g of air-dry quartz sand (Sakret Trockenbaustoffe GmbH & Co KG; 0.1-0.5 mm; washed and dedusted) at 1300 rpm for 1 h in the 2 L Simoloyer® ball mill



*o*-dichlorobenzene

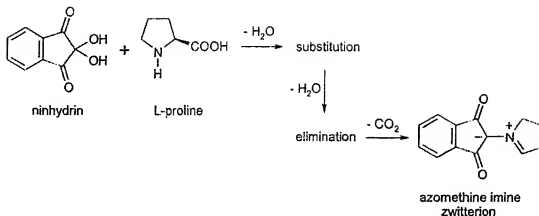


tetrabutyltin

Mass spectrometric analysis of the solid powder or  $^1\text{H}$  NMR analyses of extracts (dichloromethane, ethyl acetate, or ether) did not exhibit the starting materials any more. At 1 g of *o*-dichlorobenzene and 200 g of sand, there were some traces of the starting material and of chlorobenzene still detectable in the mass spectrum, but benzene was not present if the milling was performed either in the presence of air or under an argon atmosphere. This points to mineralization of the hazardous compounds in the plasma of the freshly broken surfaces of the quartz sand. The final diameters of the quartz particles were 1 - 2  $\mu\text{m}$  wide. These results show much promise for technical decontamination purposes (e.g. PCB, HCH, DDT, dioxines,  $\text{R}_n\text{SnX}_{(4-n)}$ ) that are being developed.

### Organic Solid-State Syntheses without Wastes

More than 1000 stoichiometric organic solid-state reactions proceed with 100% yield and do not require purifying workup, i.e. they are solvent-free and waste-free [21]. Some of these reactions have been successfully scaled-up with the Simoloyer® [9]. The scale-up is also possible for much more complicated quantitative solid-state cascade reactions [22].



We checked the stoichiometric reaction of the widely used solid reagent ninhydrin with the solid amino acid *L*-proline that gives the versatile solid azomethine imine which is a zwitterion and has interesting properties and uses. Azomethine imines are hard to obtain in pure form. Here we use a solid state reaction cascade of 1.) substitution, 2.) elimination and 3.) decarboxylation at room temperature upon dry-milling and obtain 100% yield: 200 g of a stoichiometric 1 : 1-mixture of ninhydrin and *L*-proline was milled in the 2 L Simoloyer<sup>®</sup> charged with 2 kg of steel balls (100Cr6) with 5 mm diameter at 1100 rpm for 40 min when the liberation of carbon dioxide was terminated. The temperature varied from 15°C at the water cooled walls to a maximum of 21°C in the center. The power was 800 W. Quantitative reaction was secured by weight (146 g, 100%) and purity by spectroscopic techniques [22]. The zwitterion and the water of reaction formed a highly dispersed solid which did not form a loose powder but mostly a solid film on the balls and the walls of the mill. In this exceptional case, a different collection technique was applied: the product (its low solubility in water at 22°C is 0.20 g L<sup>-1</sup>) was not separated in a cyclone (see Fig. 2) but easily milled out with 4 times 250 mL of water each, and the highly disperse (<1µm) pure azomethine imine product (m.p. 239°C) was obtained after centrifugation and drying in a vacuum. This is an economic, environmentally friendly and essentially waste-free synthesis of a highly interesting reagent, the only 'by-product' being 1 L of water containing 0.2 g of the zwitterion, that can, of course, also be isolated by evaporation of the water. The previous syntheses of this zwitterion in solution provided only a 82% yield with much wastes also from the purifying workup [23]. The solid-state technique is by far superior and fully benign.

## Conclusions

High energy milling is an environmentally benign versatile technique that can be performed at the kg scale and can be scaled-up to technical importance. Applications are manifold in mechanical alloying, decontamination of dangerous residues by tribochemistry and waste-free organic solid-state syntheses. The size of horizontal high energy mills with carrier-gas operation may be increased to more than 400 L. Thus, the application to industrial production in the various fields that were treated in this survey will be only a matter of time, as environmentally friendly new processes are inevitable for the well-being of our environment.

## References

- [1] J.S. Benjamin, I.E. Volin, Metall. Trans. 5, 1929 (1974)
- [2] J.S. Benjamin, Metall. Trans., 1, 2943 (1970)
- [3] H. Zoz, D. Ernst, H. Weiss, M. Magini, C. Powell, C. Suryanarayana, F.H. Froes, Metall. 50, 575-579 (1996)
- [4] H. Zoz, H.U. Benz, K. Hüttebräucker, L. Furken, H. Ren, R. Reichardt, Metall. 54, 650-659 (2000)
- [5] H. Zoz, D. Ernst, T. Mizutani, H. Okouchi, Metall. 51, 568-572 (1997)
- [6] H. Zoz, H. Ren, N. Späth, Metall. 53, 423-428 (1999)
- [7] U.S. Patent No. 5,464,163; Nov. 7 (1995)
- [8] U. Koester, Material Science Forum, 235-238, 377-388 (1997)
- [9] G. Kaupp, J. Schmeyers, M. R. Naimi-Jamal, H. Zoz, H. Ren, Chem. Engin. Sci. 57, 763-765 (2002)
- [10] H. Zoz, R. Reichardt, J.S. Kim, Keramische Zeitschrift, 53 [5], 384-392 (2001)
- [11] R.M. Davis, B. McDermott, C.C. Koch, Mechanical Alloying of Brittle Materials, Metall. Trans. 19a, 2867 (1988)

- [12] H. Zoz, D Ernst, R. Reichardt, 3rd Int Symp. of the school of chemical engineering, University of Mexico City, May 1998
- [13] H. Zoz, H U Benz, G Schäfer, M. Dannehl, J Krüll, H Ren, R. Reichardt, D.J. Viguera: INTERCERAM, Int. Ceramic Review, 50 [5], 388-395 (2001)
- [14] H. Zoz, H U Benz, G Schäfer, M. Dannehl, J Krüll, H Ren, R. Reichardt D.J. Viguera: INTERCERAM, Int. Ceramic Review, 50 [6], 470-477 (2001)
- [15] P. S Gilman, J. S. Benjamin, Ann Rev Mater Sci., 13, 279-300 (1983)
- [16] C Suryanarayana, Guo-Hao Chen, F H. Froes, Scripta Metallurgica et Materialia, 26, 1727 (1992)
- [17] H. Zoz and H Ren, INTERCAM, Int. Ceramic Review 49 [1], 24-34 (2000)
- [18] H. Zoz, D. Ernst, R. Reichardt, Metall 51, 521-527 (1998)
- [19] B. Wielage, J Wilden, T. Schnick, A. Wank, J. Beczkowiak, R. Schüle, H Ren, H. Zoz: Mechanical alloyed SiC composite Powders for HVOF applications; ITSC 2002, Conference Proceedings, p. 1047-1052, ASM/DVS March 2002, Essen, Germany
- [20] V. Birke, Terra Tech, 5, 52-57 (1998)
- [21] G. Kaupp in Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 8, pp. 381-423, Ed. J. E. D. Davies, Elsevier, Oxford, 1996; G. Kaupp, J. Schmeyers, J. Boy, Chemosphere, 43, 55-61 (2001)
- [22] G. Kaupp, M. R. Naimi-Jamal, J. Schmeyers, Chem. Eur. J., 8, 594-600 (2002)
- [23] W. Johnson, D. J. McCaldin, J. Chem. Soc. 1958, 817-822



# LaborPraxis

Journal für Labor, Analytik und Life Sciences



GASWÄSCHER  
FÜR



Newsletter | Abonn

■ Laborpraxis ▶ Produkte ▶ Probenvorbereitung Artikel

## Probenvorbereitung

- Aktuelles
- Fachartikel
- Produkte
- Online-Bezugsquellen
- Veranstaltungen
- Firmendatenbank
- Literatur
- Links
- Impressum

### Proben feinst zermahlen

Die Planeten-Mikromühle pulverisette 7 von Fritsch wird zur Probenvorbereitung von Feststoffen und Suspensionen eingesetzt. In Forschungs- oder Industrielaboren zerkleinert sie die verschiedensten Laborproben schnell, weitestgehend kontaminationsfrei und verlustfrei auf Feinheiten < 1 µm (je nach Material) und eignet sich auch zum Mischen und Homogenisieren von Emulsionen und Pasten.

Schlag und Reibung von Mahlkugeln in Mahlbechern, die sich selbst drehen und dabei zusätzlich auf einer Kreislbahn bewegt werden, bewirken eine hohe Schlagenergie. Diese erreicht - abhängig von der ein-gestellten Drehzahl der Mühle - eine Normalbeschleunigung bis zu 47 g (47-fache Erdbeschleunigung). Das Ergebnis ist eine sehr hohe Mahlleistung oder eine entsprechend kurze Mahldauer innerhalb eines engen Kornbreitenbandes sowie eine zusätzliche Stoßzerkleinerung und damit eine bessere Durchmischung der Probe. Die Mahlbecher und -kugeln sind in acht verschiedenen Werkstoffen lieferbar.



Informationsmaterial anfordern



Inha

On

Flas

Co



Li

PR

F

life s

# Operating Instructions

## Planetary Micro Mill

„pulverisette 7“



Fritsch GmbH  
Manufacturers of Laboratory Instruments  
Industriestrasse 8  
D - 55743 Idar-Oberstein



Phone: +49 (0)6784/ 70-0  
Fax: +49 (0)6784/ 70-11  
E-Mail: [info@fritsch.de](mailto:info@fritsch.de)  
Internet: <http://www.fritsch.de>

Fritsch GmbH, Laborgerätebau has been certificated by the TÜV-Zertifizierungsgemeinschaft e.V. on November 21, 2003.



An audit certificated the accordance of the Fritsch GmbH to the DIN EN ISO 9001:2000.

The enclosed declaration of conformity calls the directives which the „pulverisette 7“ corresponds to. This permits us to mark the instrument with the CE-Sign.



Instrument number 07.4000.00

Applies as of serial number 487

## Table of Contents

|   | Page      |
|---|-----------|
| <b>1 General Information / Introduction</b>                                       | <b>1</b>  |
| 1.1 Notes about Operating Instructions  | 1         |
| 1.2 Explanations of the signs at the instrument and in the operating instructions | 2         |
| 1.3 Short Description of the Machine  | 3         |
| 1.3.1 Applications  | 3         |
| 1.3.2 Method of Operation   | 3         |
| 1.3.3 Drive Motor and Speed Control   | 3         |
| 1.4 Technical Data  | 4         |
| <b>2 Operating Safety</b>   | <b>5</b>  |
| 2.1 General Safety Instructions   | 5         |
| 2.2 Operators   | 5         |
| 2.3 Protective Devices  | 6         |
| 2.4 Danger Points   | 7         |
| 2.5 Electrical Safety   | 7         |
| <b>3 Installation</b>   | <b>8</b>  |
| 3.1 Unpacking   | 8         |
| 3.2 Transport   | 8         |
| 3.3 Erection  | 8         |
| 3.4 Ambience conditions   | 9         |
| 3.5 Electrical Connection   | 9         |
| 3.6 Adaptation to Mains Supply Voltage / Changing the Timer / Setup-Mode          | 9         |
| 3.7 Switching On for the First Time / Test for Correct Functioning                | 10        |
| <b>4 Working with the Planetary Micromill</b>                                     | <b>11</b> |
| 4.1 Choice of Grinding Bowls and Grinding Balls                                   | 11        |
| 4.1.1 Size of the Grinding Balls  | 11        |
| 4.1.2 Number of Balls per Grinding Bowl   | 12        |
| 4.1.3 Calculated Ball Weight  | 12        |
| 4.2 Filling the Grinding Bowl   | 13        |
| 4.3 Influencing Quantities During Grinding  | 13        |
| 4.3.1 Dry Grinding  | 14        |
| 4.3.2 Wet Grinding (Grinding in Suspension)                                       | 14        |
| 4.4 Clamping the Grinding Bowls   | 14        |
| 4.5 Mass Balance  | 15        |
| 4.6 Grinding Time   | 15        |
| 4.7 Control Panel   | 15        |
| 4.7.1 Setting the Speed   | 15        |
| 4.7.2 Setting the Running Time  | 15        |
| 4.7.3 Reversing Operation   | 16        |
| 4.7.4 Repetition of the Grinding / Break Cycles                                   | 16        |
| 4.8 Performing a Grinding Operation   | 16        |
| 4.9 Cooling the Grinding Bowls  | 17        |
| 4.10 Standby  | 17        |
| <b>5 Cleaning</b>   | <b>17</b> |
| 5.1 Grinding accessories  | 17        |
| 5.2 Mill  | 17        |
| <b>6 Maintenance</b>  | <b>18</b> |
| <b>7 Warranty</b>   | <b>18</b> |
| <b>8 Troubleshooting Checklist</b>  | <b>19</b> |
| <b>9 List of Keywords</b>   | <b>20</b> |










## 1 General Information / Introduction

### 1.1 Notes about Operating Instructions

- The copyright to these technical documents is the property of Fritsch GmbH, Manufacturers of Laboratory Instruments.
- These operating instructions are not to be reprinted or copied without the express approval of Fritsch GmbH.
- Please study these instructions carefully before operation.
- All operators must be familiar with the contents of the operating instructions.
- Please observe all notes concerning your safety.
- The sieve shaker was designed with the user's safety in mind, however inherent risks cannot be excluded. Follow the advices in these instructions to avoid risks to users. The symbols in the right hand margin highlight the risks described in the text.
- Symbols are also to be found on the instrument warning users of possible risks. Warning symbols are surrounded by a triangle.
- These operating instructions do not constitute a complete technical description. They describe only the details required for safe operation and maintenance for usage under normal conditions.



## 1.2 Explanations of the signs at the instrument and in the operating instructions

|   |   |
|---|---|
| Attention!<br>warning against danger spot<br>observe operating instructions |    |
| Attention! mains voltage  |    |
| Attention! risk of explosion  |    |
| Attention! hot surface  |    |
| Attention! inflammable substances   |    |
| wear protective gloves!   |    |
| wear ear protectors!  |    |
| wear safety goggles!  |   |
| Do not step below lifted load!  |  |

### 1.3 Short Description of the Machine

#### 1.3.1 Applications

The "pulverisette 7" planetary micromill is universally applicable for quick dry or wet grinding of inorganic and organic samples for analysis, quality control, materials testing and mechanical alloying.

In synthesis, the planetary micromill can be used for mixing and homogenisation of dry samples, of emulsions and of pastes.

#### 1.3.2 Method of Operation

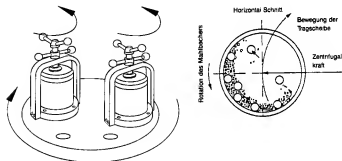
The material is crushed and disintegrated in a grinding bowl by grinding balls. The grinding balls and the material in the grinding bowl are acted upon by the centrifugal forces due to the rotation of the grinding bowl about its own axis and due to the rotating supporting disc.

The grinding bowl and the supporting disc rotate in opposite directions, so that the centrifugal forces alternately act in the same and opposite directions.

This results in, as a frictional effect, the grinding balls running along the inner wall of the grinding bowl, and impact effect, the balls impacting against the opposite wall of the grinding bowl.

#### 1.3.3 Drive Motor and Speed Control

The machine is driven by a maintenance-free three-phase a.c. motor, which is operated with a frequency converter.



## 1.4 Technical Data

### Dimensions

500 x 370 x 530 mm  
( height x width x depth)

### Weight

Net: 35 kg

Gross: 55 kg

### Operating Noise

The noise level can be as high as approx. 90dB (A). The value fluctuates greatly depending on the speed, the material being ground and on the type of grinding bowl and grinding balls.

### Voltage

The machine can be operated in two voltage ranges:

- Single-phase alternating voltage 100-120V  $\pm$  10% and
- Single-phase alternating voltage 200-240V  $\pm$  10%.

(see also section 3.6 Adaptation to Mains Supply Voltage / Changing the Timer / Setup-Mode)

### Current Input

The maximum current input is approx. 8,8 A (115V),  
3,7 A (230V).

### Power consumption

The maximum power consumption is approx. 600 W.

### Electrical Fuses

- Fuse unit at the rear of the machine: 2 x 8 A T
- Miniature fuse 2 x 0.063 A T  
on printed circuit board (remove housing)
- Miniature fuse 10 A T  
in the frequency converter (remove housing)

### Material

- Maximum feed size approx. 5 mm
- Maximum feed quantity 2 x 20 ml

### Final fineness

- Dry grinding  
down to  $d_{50} < 20 \mu\text{m}$  (depending on material)
- Wet grinding  
down to  $d_{50} < 1 \mu\text{m}$  (depending on material)

## 2 Operating Safety

### 2.1 General Safety Instructions

- Read the operating instructions carefully before use.
- The instrument can only be used for the purpose described in section 1.3.1 Applications.
- Use only original accessories and original spare parts. Failure to do so may call into question the performance of the instrument.
- The operators must be familiar with the contents of the operating instructions.  
To this end, for example, the operating instructions must with the instrument.
- Do not remove labels.
- Protective devices must not be made unserviceable or removed.
- Unauthorized modification of the instrument or any part thereof will result in the loss of the conformity to European directives which is asserted by Fritsch and the warranty.
- Wear protective gloves!  
Grinding bowls may be very hot after grinding.
- Wear safety glasses  
Wet grinding may cause high pressure in the grinding bowl - Danger of squirting!
- Wear ear protectors if the noise level is higher than 85dB(A).
- Don't run the instrument several hours without cooling phases - Danger of overheating.
- Behaviour at all times must be such as to strictly preclude any accidents.
- Furthermore, the MAC values at place of work specified in the pertinent safety regulations must be adhered to. Where applicable, ventilation must be provided or the instrument must be operated under an exhaust hood.
- Use the instrument only inside. The air must not contain any electrical conductive dust.
- When oxidizable materials such as metals, organic materials, wood, coal, plastic, etc. are ground or sieved, the risk of spontaneous ignition (dust explosion) exists whenever the fine particles exceed a specific percentage. While such materials are being ground, it is therefore necessary to take special safety precautions (e.g. wet grinding) and the work must be supervised by a specialist.
- The instrument is not explosion-proof and is unsuitable to grind or sieve materials which are explosive, combustible or promote combustion.
- Do not allow the planetary micromill to run unsupervised. Due to the vibrations, under certain operating conditions, the machine may creep along the surface on which it is located or mounted.



### 2.2 Operators

- No one other than authorized persons should operate the instrument and it must be serviced and repaired by trained specialists.
- No one suffering from medical problems or under the influence of medications, drugs, alcohol or overtiredness should be permitted to operate the instrument.

### 2.3 Protective Devices

Protective devices should be used for the intended purpose and must not be made unserviceable or removed.

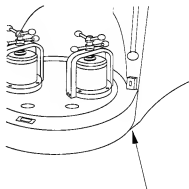
All protective devices should be regularly checked for completeness and to ensure that they are functioning correctly. See section 6 on Maintenance.

The hood must be closed when the machine is started up.

The hood is locked:

- when the machine is disconnected from the mains supply
- during operation

The hood can be opened only when the drive of the mill has come to a standstill.



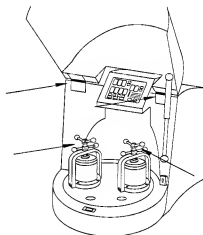
**Opening the hood when the machine is disconnected from the mains supply**

1. Remove the plug from the safety lock. It can be accessed via the bore in the base of the machine.
2. Insert the attached triangular wrench through the bore, and turn clockwise.
3. The closure hatch can now be opened after the spring-loaded lock at the front of the hood is opened.
4. The planetary micromill can now not be switched on. If it is to be switched on, the safety lock must be activated by turning the triangular wrench anticlockwise, and the hood must be closed.



## 2.4 Danger Points

- Danger of crushing when the hood is being closed.
- Danger of crushing at the grinding bowl holder.
- Balance the mill:  
Symmetrical charging by using two bowls of the same weight.



## 2.5 Electrical Safety

### General

- The main switch disconnects the machine from the mains supply at two poles.
- Switch off the main switch if the planetary micromill is to be inoperative for an extended period (e.g. over night).

### Protection against Restarting

In the event of a mains failure during operation or after switching-off with the main switch, the hood will remain locked. When the mains voltage is restored, the lock of the hood will open. For safety reasons, however, the planetary micromill will not start again.

### Overload Protection (see Troubleshooting Checklist)

In the event of overloading, the speed of the machine will be reduced. This is indicated by the OVERLOAD light being illuminated. If the drive motor overheats, the machine will switch off. If the drive is obstructed, the machine will switch off.

### Unbalance Detection (see Troubleshooting Checklist)

In the event of an excessive unbalance, the machine will switch off.



### 3 Installation

#### 3.1 Unpacking

- Open the bandages with which the hood is fastened on the transport pallet. The hood is a wooden box placed over the transport pallet.
- Lift the hood off the transport pallet.
- The cellular parts can be removed now or during the installation. To ease this removal you can break the perforated segments.
- Check that the items supplied correspond to your order. Grinding bowls of hardened steel may exhibit surface indentations caused by the manufacturing process. These do not influence the grinding or the grinding result and generally disappear after the first grinding.  
When present, these surface indentations lie within the permissible manufacturing tolerance ranges. Accordingly, complaints regarding such grinding bowls cannot be accepted.
- Please store the transport packing carefully to use it again in case of an eventual return of the instrument. Fritsch GmbH does not bear the risk of damages depending on improper packings (non-Fritsch packings).

#### 3.2 Transport

- Transport the planetary micromill on the transport pallet with a fork lift truck or a hand fork lift truck.
- To carry the machine, grip it below the edge of the housing.



**Carrying the machine will require at least two persons.**

#### 3.3 Erection

- Lift the planetary micromill off the transport pallet.

**Lifting the machine down will require at least two persons.**

- If the cellular parts have not yet been removed, this can be done now. See section 3.1 Unpacking.
- Place the planetary micromill on a level, stable surface, indoors. It is not necessary to fasten the planetary micromill on the erection site.  
The planetary micromill can also be mounted on a sturdy table.

**It is inadvisable to operate the planetary micromill while it is standing on the transport pallet.**

- Ensure that there is good access to the planetary micromill. There must be enough space to reach the main switch.
- Do not block the exit of air from the ventilator louver at the side. There is a danger of overheating if the louver is blocked.



### 3.4 Ambience conditions

- Use the instrument only inside.
- The ambient temperature must be between 5 and 40°C.
- Height up to 2000m M.S.L.
- Maximum relative humidity of air 80% temperature up to 31°C, linear decreasing down to 50% relative humidity of air at 40°C
- Contamination level 2 (IEC 664)

### 3.5 Electrical Connection

Before making the connection, compare the voltage and current values shown on the nameplate with the values of the mains supply to which the planetary micromill is to be connected.

Single-phase alternating voltage with protective conductor (see section 1.4 Technical Data).

**The connecting cable may be changed only by a trained expert.**



### 3.6 Adaptation to Mains Supply Voltage / Changing the Timer / Setup-Mode

The voltage range of the machine should be switched over only by specialist staff:

1. Disconnect the machine from the mains supply.
2. At the rear of the machine, set the changeover switch to the voltage range.
3. Connect the machine to the mains supply.
4. Press and hold down the STOP button on the control panel at the front.
5. Switch on the main switch at the rear of the machine and release the STOP button immediately afterwards.
6. The POWER SUPPLY light must flash. If it does not, repeat the procedure.
7. With the + / - ROTATIONAL SPEED buttons, select the mains supply voltage level (90 - 260 V).
8. The timer function can now also be altered:  
With the right-hand + button in the TIMER panel, select the time range:  
Hours and minutes (display: -) or  
Minutes and seconds (display: 1)
9. To store the settings and end the setup mode, press the STOP button.



**Pressing the + / - REPETITIONS buttons alters the machine type. Do not change anything here: P7 should be indicated in the display. Otherwise, damage will occur during operation!**

### **3.7 Switching On for the First Time / Test for Correct Functioning**

Switch on the machine only when all the work described in section 3 on Installation has been done.

#### **Switching On**

1. Connect the machine to the mains supply.
2. Switch on the machine with the main switch at the rear.
3. The green POWER SUPPLY display will come on.
4. Open the hood.
5. Both bowl holders: clamp the wood or empty bowl with the spindle.
6. Close the hood.
7. Set the speed to 100 on the control panel.
8. Press START on the control panel.
9. The hood will be locked and the mill will run at the preselected speed.

#### **Switching Off**

- Press STOP on the control panel.
- After a short period (after the mill has come to a standstill), the hood is unlocked and can be opened.

## 4 Working with the Planetary Micromill

### 4.1 Choice of Grinding Bowls and Grinding Balls

#### Caution!!!

No warranty or claims shall be accepted in case of damages caused on account of using grinding bowls and grinding balls that are not original accessories of the appliance.

In order to prevent excessive abrasion, the hardness of the grinding bowl used and of the grinding balls must be higher than that of the material used.

| Material<br>(bowl and balls) |   | density<br>in g/cm <sup>3</sup> | restistance to<br>abrasion |
|------------------------------|---|---------------------------------|----------------------------|
| Agate                        | (99.9% SiO <sub>2</sub> )   | 2.65                            | Good                       |
| Sintered corundum 1          | (99.7% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                             | 3.8                             | Fairly good                |
| Zirconium dioxide            | (95% ZrO <sub>2</sub> )   | 5.7                             | Very good                  |
| Stainless steel              | bowl:<br>(17-19% Cr + 8-10% Ni)<br>ball:<br>(12.5-14.5% Cr + 1% Ni) | 7.8                             | Fairly good                |
| Tempered steel               | bowl: (11-12% Cr)<br>ball: (1.0-1.65% Cr)                           | 7.9                             | Good                       |
| Tungsten carbide             | (93% WC+6% Co)  | 14.7                            | Very good                  |
| Silicon nitride (Syalon)     | (90% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )                               | 3.1                             | Extremely good             |

The grinding bowls and grinding balls of zirconium dioxide are resistant to acids with the exception of hydrofluoric acid.

Normally, grinding bowls and grinding balls of the same material should be chosen.

#### Exeption:

Tungsten carbide balls may be combined with steel bowls.

The size of the grinding bowls and grinding balls should be determined experimentally.

#### 4.1.1 Size of the Grinding Balls

| Type of feed material                                   | Ball diameter |
|---|---------------|
| Hard samples feed with a piece size between 2mm and 5mm | 15 mm         |
| Fine material (0.5 mm)                                  | 10 mm / 5 mm  |
| Homogenisation of dry or liquid samples                 | 10 mm /       |

These are just clues: the size of the grinding bowls and grinding balls should be determined experimentally if necessary.

#### Attentione:

Mixing balls with different diameters is not recommended.  
(If different ball diameters are used there is the danger of higher abrasion of the balls!)

<sup>1</sup>High density means high impact energy

#### 4.1.2 Number of Balls per Grinding Bowl

A larger number of balls reduces the grinding time, and the grinding result will lie within a narrower grain band width.

| Ball Ø<br>(mm) | Grinding<br>bowl volume<br>(ml) | 12    | 45        |
|----------------|---------------------------------|-------|-----------|
| 5              | Number of balls<br>(piece)      | 50    | 180 - 200 |
| 10             | Number of balls<br>(piece)      | 6 - 8 | 18 - 20   |
| 15             | Number of balls<br>(piece)      |       | 7         |

The number of balls should be observed to prevent attrition.

#### 4.1.3 Calculated Ball Weight

| Ball diameter in mm        |                                 | 5                      | 10   | 15    |
|----------------------------|---------------------------------|------------------------|------|-------|
| Material                   | density<br>in g/cm <sup>3</sup> | Calculated ball weight |      |       |
|                            |                                 | in g                   |      |       |
| Agate                      | 2.65                            | 0.17                   | 1.39 | 4.68  |
| Sintered corundum          | 3.8                             | 0.25                   | 1.99 | 6.72  |
| Zirconium oxide            | 5.7                             | 0.37                   | 2.98 | 10.07 |
| Stainless steel            | 7.8                             | 0.51                   | 4.08 | 13.78 |
| Tempered steel             | 7.9                             | 0.52                   | 4.14 | 13.96 |
| Hardmetal tungsten carbide | 14.7                            | 0.96                   | 7.70 | 25.98 |
| Silicon nitride (Syalon)   | 3.1                             | 0.20                   | 1.62 | 5.48  |

To calculate the weight of the required balls, the "calculated ball weight" is multiplied by the "number" of balls needed.

Example: A 45 ml agate bowl must be filled with 185 agate balls of 5 mm diameter.

Calculation:  $0.17 \text{ g} \times 185 \text{ balls} = 31.45 \text{ g}$

31.45 g of grinding balls can be weighed out and placed in the grinding bowl; this saves the time required for counting out the balls.

## 4.2 Filling the Grinding Bowl

| Grinding bowl | Min. filling <sup>†</sup> | max. filling |
|---------------|---------------------------|--------------|
| 45ml          | 3ml                       | 20ml         |
| 12ml          | 0,5ml                     | 5ml          |

Using less sample material than recommended will cause higher abrasion!

**It is imperative that the following sequence be observed:**

1. Place the grinding balls in the empty bowl.
2. Fill the material to be ground on the balls.

Never use the mill without sample material!  
Danger of badly damage of the grinding balls and bowl!



## 4.3 Influencing Quantities During Grinding

### Running time (grinding time)

A longer grinding time will increase the fine fraction.

### Speed

A higher speed will reduce the grinding time and increase the fine fraction.

### Reversing operation (regular reversal of the direction of rotation)

May improve the grinding; useful for mechanical alloying.

### Number and size of the balls

Pregrinding coarse, hard material with large balls:  
small fine fraction.

Use of many small balls will increase the fine fraction if the running time is increased.

### Mass of the balls (type of material)

A higher mass (density) of the grinding balls will accelerate the grinding.  
(See the table in section 4.1 on Choice of Grinding Bowls and Grinding Balls.)

<sup>†</sup> Füllung = Mahlgut

#### 4.3.1 Dry Grinding

Below a particle size of approx. 20 µm, surface forces predominate and the material will start to "stick".

Further dry grinding can be achieved if surface-active substances are added to the material.

Examples (maximum quantity to be added in % by mass)

- Stearic acid 2-3%
- Aerosil (microdispersed silicic acid) 0.5-2%
- Silica sand ~ 2%
- Glass powder ~ 2%

#### 4.3.2 Wet Grinding (Grinding in Suspension)

When grinding in suspension, you can add auxiliary substances in liquid form with a high boiling point and low vapour pressure.

**Flammable liquids such as ketones and petroleum spirits with a boiling point <120°C should not be used.**



#### 4.4 Clamping the Grinding Bowls

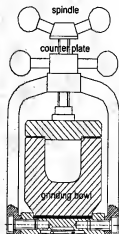
The following tests should be performed before the grinding bowls are clamped in the machine:

- Check the cork disc for damage.  
Replace cork discs that are black and flattened.
- The flat Teflon seal (for sealing between the lid and the bowl) must not be damaged or dirty.  
Replace severely deformed flat Teflon seals.
- Check the rubber disc for damage.  
Replace rubber discs that are flattened and project laterally beyond the pressure piece.
- The plane surfaces of the counter plate and of the clamp clip must not be dirty.
- The surfaces of the lid and of the bowl on which the flat Teflon seal rests must be clean.

##### Clamping

- Place the sealing ring and the lid on the bowl.
- Insert the grinding bowl in the pot mounting on the cork disc. Do not tilt it.
- Screw the spindle down fully until the rubber disc of the pressure piece rests flat on the lid.
- Tighten the spindle by hand.
- Screw the counter plate down fully until it rests flat on the clamp clip.
- Tighten the counter plate by hand.

**After a few minutes of grinding, and in the cooling phases, check that the spindle and the counter plate are secure.**





#### 4.5 Mass Balance

To balance the mill, always clamp a corresponding heavy grinding bowl with lid and sealing into the opposed bowl holder. This second grinding bowl may be empty (without balls and sample).

Under certain operating conditions, the machine may creep along the surface on which it is located or mounted. This may be due to a difference in weight of the grinding bowls.

#### 4.6 Grinding Time

In accordance with the application, the grinding time should be adapted to the heating of the bowl. In the case of grinding at high speeds and with large bowls, the grinding time should not exceed 1 hour. Then allow to cool for 0.5 to 1 hour.

Pay attention to the heating of the material; in the case of extended running times, if necessary set a break time for cooling.

To reduce the grinding time, choose grinding balls of a higher density. In the case of operation for mixing and homogenisation at low speeds, the mill may run for several hours without harm being done.

The machine cannot be operated with an external timer.

#### 4.7 Control Panel

- Switch on the main switch at the rear of the machine.
- the green POWER SUPPLY standby display on the control panel will light up.

##### 4.7.1 Setting the Speed

→ ROTATIONAL SPEED control panel area

Press or press and hold down the "+" or "-" button.

The speed can be selected in steps of 10 rpm between 100 and 800 rpm.

During operation, the actual speed is indicated; pressing the "+" or "-" button will cause the specified speed to be shown temporarily.



##### 4.7.2 Setting the Running Time

→ TIMER control panel area

- Press the MILLING button.  
The button will light up.  
Press the "+" or "-" button and select the running time in hours (0..99) and minutes (0..60).
- Set a break time if this is required for cooling.  
Press the "Pause" button.  
The button will light up.  
Press the "-" or "+" button and select the break time in hours (0..99) and minutes (0..60).  
If no break time is required, set the break time to 0.

Notes:

- If the combination minutes/seconds instead of hours/minutes was set in the set-up mode (section 3.6), the **h** numbers indicate the minutes and the **min** numbers the seconds.
- During operation, the remaining running times and the remaining break times are indicated.
- The machine cannot be operated with an external timer.
- For information on running times, see section 4.6 on Grinding Time.
- To interrupt the grinding, press the STOP button; continue grinding by pressing the START button, n.b. account is taken of the grinding time already elapsed and of the number of repetitions.

#### **4.7.3 Reversing Operation**

→ Press the REVERSE button.

The direction of rotation of the planetary monomill will now be changed after the chosen running time has elapsed. For this function REPETITIONS is set to minimal 1.

#### **4.7.4 Repetition of the Grinding / Break Cycles**

→ Repetitions control panel area

Press the "+" or "-" button and choose the number of repetitions (0..99). During operation, the number of the remaining cycles is indicated.

### **4.8 Performing a Grinding Operation**

- After everything has been set up as described in section 4 on Working with the Planetary Micromill, close the hood.
- The green LID LOCK ACTIVATED light on the control panel will come on.
- Press the START button on the control panel.
- The hood will be locked and the planetary monomill will run.
- The planetary monomill will rotate at the speed set (set speed) – if the load is too great, e.g. if the grinding bowl is too large, the machine will be run at a lower speed (actual speed) so as to prevent overloading.

If the planetary monomill does not start, see the Troubleshooting Checklist in section 8.

#### **Overloading**

In the event of overloading of the planetary monomill, the speed will be reduced and the OVERLOAD light will shine.

If it is overloaded for a prolonged period, the mill will switch off; see the Troubleshooting Checklist in section 8.

#### **Miscellaneous**

During operation, the hood will remain locked even during the breaks, and the fan will run.

**Switching Off**

- Press STOP on the control panel.
- When the drive has come to a standstill, the hood is unlocked and can be opened.
- Switch off the main switch at the rear of the machine if the machine is to be inoperative for an extended period.

**4.9 Cooling the Grinding Bowls**

- with the hood open or
- at the programmed break times with the hood closed (locked) and the ventilator running.

**4.10 Standby**

After one hour, if the mill is not being operated and the hood is open, the mill will switch to the energy-saving standby mode. The STAND BY light will come on.

The standby function will not be activated when the hood is closed.

**5 Cleaning****5.1 Grinding accessories**

- Clean the grinding bowl and grinding balls after each use: e.g. brush them clean under running water with usual cleaning agents.
- Fill the grinding bowl with grinding balls and some sand and water half-full and run the planetary motormill for 2 to 3 minutes (with the grinding bowl correctly clamped in position).
- Cleaning in the ultrasonic bath is permissible.
- When sterilising the grinding bowl and grinding balls in the drying chamber, heat only to 250°C.

**Attention!!**

Do not heat agate grinding parts above 110°C. Cool them **slowly and carefully**.

Agate parts must never be heated in the microwave (they heat up too rapidly).

They must never be subjected to temperature shocks, such shocks may destroy the parts → They burst apart explosively.

**5.2 Mill**

- When switched off, the planetary monomill can be wiped down with a damp cloth.

**Do not allow any liquids to seep into the machine.**

## 6 Maintenance

Before commencing maintenance work, disconnect the mains plug and secure the machine against being switched on again unintentionally.

When maintenance work is being performed, this should be indicated with a warning sign.

Regular cleaning is the most important part of maintenance of the planetary monomill.

| Functional part                               | Task  | Test   | Maintenance interval          |
|---|---|--|-------------------------------|
| Safety lock                                   | Locking the hood  | Is the closed hood held shut when the main switch is off?<br>If this test fails, you must not continue to work before the error is corrected | Before each use               |
| LID LOCK ACTIVATED light in the control panel | Indicates that the hood is closed                                   | With the hood closed, the green LID LOCK ACTIVATED light must be illuminated.  | 1 x monthly                   |
| Rotating bearings                             | Permanent lubrication   | Bearing play   | Every 2,000 hours or annually |
| Drive motor                                   | Permanent lubrication   | Bearing play   | Every 4,000 hours or annually |
| V-belt  | Motor – planet disc   | Check the tension<br>Remove the housing; the belt should not yield by more than approx. 10 mm under thumb pressure.                          | 1 x annually                  |
| Fan   | Cooling the grinding chamber and electronics                        | Operation;<br>clean when dirty   | 2 x annually                  |
| Spindle of the grinding bowl holder           | Clamping the grinding bowl  | Freedom of motion; oil tightly, if necessary   | Every 1,000 hours             |
| Grinding bowl holder                          | Cork disc, rubber of the pressure piece, and grinding bowl lid seal | Signs of use;<br>when it has been pressed flat and is thus non-elastic, replace it   | Every 1,000 hours             |

## 7 Warranty

The warranty card accompanying this instrument must be returned to the manufacturer, duly filled out, in order for the warranty to become effective.

The option of online registration is available. For further information, please refer to your warranty card or visit our Homepage

<http://www.fritsch.de>

We, Fritsch GmbH, Germany, our application technology laboratory and our agent in your country will gladly provide advice and assistance with this instrument.

Always include the serial number found on the nameplate with any queries.

Please note that in case of a return of the instrument the original packing has to be used. Compensation for damages depending on improper packings (non-Fritsch packings) is excluded.

## 8 Troubleshooting Checklist

| <b>Malfunction</b>                           | <b>Possible cause</b>   | <b>Elimination of error</b>   |
|--|---|---|
| POWER SUPPLY standby                         | Not connected to mains  | Plug in mains plug  |
|  | Main switch   | Switch on the main switch   |
| display not illuminated                      | Circuit breaker of the building in which the machine is set up                        | Check the circuit breaker   |
| START button pressed but mill does not start | Check as above when POWER SUPPLY does not shine                                       | See above   |
|  | when LID LOCK ACTIVATED does not shine  | Close the hood securely   |
|  | Break time active   | Wait for the break to end or press STOP   |
|  | Fuse blown  | Replace fuse on printed circuit board 0.063 A T or in the voltage converter 10 A T. |
| Mill speed reduced                           | when OVERLOAD shines: overloading   | Press "Stop"<br>Reduce the load or accept the reduced speed                         |
| Mill stops                                   | Switched off because of thermal overloading of the drive                              | Let the machine cool down and choose a lower speed                                  |
|  | Unbalance of the machine too large  | Set the mass balance in a better manner   |
|  | Drive was obstructed  | Eliminate the obstruction in the grinding chamber                                   |
|  | Motor V-belt loose or snapped   | Check the V-belt and replace it if necessary  |
| Hood cannot be opened                        | Speed sensor defective  | Call customer service   |
|  | When the hood was being opened, the button at the front of the hood was not activated |   |
|  | Miniature fuse on the printed circuit board blown                                     | Check the miniature fuse. For this, the housing must be removed.                    |
| Material escapes                             | Holder loose<br>Sealing ring defective  | Tighten the holder<br>Replace the sealing ring                                      |
| Uneven running with severe vibration         | Mass balance not adequate   | Set the mass balance in a better manner   |

## 9 List of Keywords

|                                  |        |                                     |        |
|----------------------------------|--------|-------------------------------------|--------|
| actual speed .....               | 16, 18 | Protection against Restarting ..... | 8      |
| Applications .....               | 4      | Protective Devices .....            | 7      |
| Control Panel .....              | 16     | Repetitions .....                   | 18     |
| Cooling the Grinding Bowls ..... | 19     | Reversing Operation .....           | 18     |
| Danger Points .....              | 8      | Rotational Speed .....              | 16     |
| external timer .....             | 16     | Running Time .....                  | 16     |
| Grinding .....                   | 14, 18 | Setup-Mode .....                    | 18     |
| Grinding time .....              | 16     | specified speed .....               | 16, 18 |
| hood .....                       | 7, 18  | Speed .....                         | 16     |
| hood locked .....                | 18     | Standby .....                       | 19     |
| Influencing Quantities During    |        | Suspension .....                    | 15     |
| Grinding .....                   | 14     | Switching On .....                  | 11     |
| Mass Balance .....               | 16     | Technical Data .....                | 5      |
| Method of Operation .....        | 4      | Test for Correct Functioning .....  | 11     |
| Opening the hood .....           | 7      | time range .....                    | 10     |
| Overheat Protection .....        | 8      | Unbalance .....                     | 21     |
| Overload Protection .....        | 8      | Unbalance Detection .....           | 8      |
| overloading .....                | 21     | voltage range .....                 | 10     |
| Overloading .....                | 18     | Wet Grinding .....                  | 15     |

Exhibit 6

**FRITSCH**

**classic line · PLANETARY MILLS**



**IDEAL FOR**

GEOLOGY AND MINERALOGY  
CERAMICS  
CHEMISTRY  
BIOLOGY  
PHARMACEUTICALS  
METALLURGY  
MATERIAL TECHNOLOGY  
SAMPLE PREPARATION  
FOR ANALYSIS

**> classic line**

## THE LABORATORY STANDARD

### ADVANTAGES TO YOU OF THE FRITSCH CLASSIC LINE AT A GLANCE:

- Fast grinding to below 1  $\mu\text{m}$
- Up to 800 rpm
- Safe clamping of the bowls with the Safe-Lock-System
- Simple, ergonomic handling and easy cleaning
- Grinding bowls and balls in 8 different materials to suit all needs and avoidance of contamination through abrasion



The FRITSCH family business is an internationally respected manufacturer of

application-orientated laboratory instruments. In 1961 FRITSCH applied for a

world wide patent for the first Laboratory Planetary Mill. In 1996 FRITSCH also

**FRITSCH. WE SET STANDARDS.**

patented the first ever Planetary Mill with only one working station (Mono Mill).

Since then FRITSCH Planetary Mills have become the standard in industry and

research laboratories worldwide.



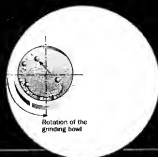




PULVERISETTE 6

## WORLDWIDE STANDARD

Select with confidence the right option for your special needs  
from the unique **FRITSCH classic line-range** of Planetary Ball  
Mills!



## THE PROGRAMME

Planetary Mill PULVERISETTE 5 *classic line*

Fast and fine

4 working stations






2 working stations



| Working principle                                       | Impact force                                   | Impact force                                   |
|---|--|--|
| Number of working stations                              | 4  | 2  |
| Grinding bowl sizes                                     | 80, 250, 500 ml                                | 80, 250, 500 ml                                |
| Grinding ball diameter                                  | 0.5 – 40 mm                                    | 0.5 – 40 mm                                    |
| Max. feed size (depending on the material)              | 10 mm  | 10 mm  |
| Min. sample quantity                                    | 10 ml  | 10 ml  |
| Max. sample quantity                                    | 900 ml   | 450 ml   |
| Final fineness  | < 1 µm   | < 1 µm   |
| Typical grinding time down to analytical fineness       | 4 min  | 4 min  |
| Grinding process  | Dry/wet  | Dry/wet  |
| Grinding In Inert gas                                   | Yes  | Yes  |
| Gas pressure and temperature measurement                | Yes  | Yes  |
| Rotational speed of main disk                           | 50 – 400 rpm                                   | 50 – 400 rpm                                   |
| Transmission ratio grinding bowl/planetary disk         | $i_{\text{rot./rel.}} = 1 : -2.19$             | $i_{\text{rot./rel.}} = 1 : -2.19$             |
| Effective diameter of main disk                         | ~ 250 mm                                       | ~ 250 mm                                       |
| Centrifugal acceleration ( $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ )   | 22 g   | 22 g   |
| Electrical details                                      | 100-120/200-240 V/1~, 50-60 Hz, 1300/1600 watt | 100-120/200-240 V/1~, 50-60 Hz, 1300/1600 watt |
| Motor shaft power in accordance with VDE 0530, EN 60034 | 1.5 kW   | 1.5 kW   |
| Weight  | Net: 120 kg, gross: 155 kg                     | Net: 100 kg, gross: 135 kg                     |
| Dimensions w x d x h                                    | Bench top instrument: 58 x 67 x 57 cm          | Bench top instrument: 58 x 67 x 57 cm          |
| Packing details   | Pallet case: 100 x 72 x 83 cm                  | Pallet case: 100 x 72 x 83 cm                  |

➤ Free FRITSCH-sample grinding!

| <b>Planetary Mono Mill</b><br><b>PULVERISETTE 6 classic line</b>                  | <b>Planetary Micro Mill</b><br><b>PULVERISETTE 7 classic line</b>                 | <b>Vario-Planetary Mill</b><br><b>PULVERISETTE 4 classic line</b>                 |
|---|---|---|
| High performance<br>in minimum space  | Ideal for the smallest quantities   | Unique a variable transmission ratio  |
|  |  |  |

| Impact force<br>1                            | Impact force<br>2                           | Impact force<br>2                                |
|--|---|--|
| 80, 250, 500 ml                              | 12, 45 ml                                   | 12, 45, 80, 250, 500 ml                          |
| 0.5 – 40 mm                                  | 0.5 – 15 mm                                 | 0.5 – 40 mm                                      |
| 10 mm  | 5 mm  | 10 mm  |
| 10 ml  | 0.5 ml                                      | 0.5 ml   |
| 225 ml                                       | 40 ml                                       | 450 ml   |
| < 1 µm                                       | < 1 µm                                      | < 1 µm   |
| 4 min  | 3 min                                       | 4 min  |
| Dry/wet                                      | Dry/wet                                     | Dry/wet  |
| Yes  | Only possible in glove box                  | Yes  |
| Yes  | No  | Yes  |
| 100 – 650 rpm                                | 100 – 800 rpm                               | 0 – 400 rpm                                      |
| $i_{\text{relative}} = 1 : -1.82$            | $i_{\text{relative}} = 1 : -2$              | Variable   |
| 121.6 mm                                     | 140 mm                                      | ~ 250 mm   |
| 29 g   | 50 g  | 22 g   |
| 100-120/200-240 V/1-,<br>50-60 Hz, 1100 watt | 100-120/200-240 V/1-,<br>50-60 Hz, 880 watt | 400 V/3-,<br>50-60 Hz, 6000 watt                 |
| 0.75 kW                                      | 0.37 kW                                     | 2.2 kW supporting disk,<br>2.5 kW planetary disk |
| Net: 63 kg, gross: 83 kg                     | Net: 35 kg, gross: 55 kg                    | Net: 320 kg, gross: 380 kg                       |
| Bench top instrument: 37 x 53 x 50 cm        | Bench top instrument: 37 x 53 x 50 cm       | Floor instrument: 60 x 80 x 110 cm               |
| Wooden case: 68 x 54 x 72 cm                 | Wooden case: 68 x 54 x 72 cm                | Wooden case: 85 x 85 x 140 cm                    |



## PULVERISETTE 5 *classic line*

### THE FRITSCH PLANETARY MILL

- Fast comminution of laboratory samples with up to 400 rpm
- Adjustable timer accurate to one second
- Suitable for grinding hard to soft materials, including in suspensions
- Perfect for homogenising of emulsions and pastes
- 4 or 2 working stations
- Simultaneous processing of up to 8 samples
- Useful capacity up to 4 x 225 ml
- Bowl sizes 80 ml, 250 ml, 500 ml volume



Also available: The p-5 classic line  
with 2 working stations

**FAST AND FINE**



#### TECHNICAL DATA

##### Electrical details

100/120/200-240 V/1-, 50-60 Hz, 1300/1600 watt  
Motor shaft power in accordance with  
VDE 0530, EN 60034  
1.5 kW

Weight with 4 working stations 2 working stations

Net 120 kg 100 kg

Gross 150 kg 130 kg

Dimensions w x d x h

Bench top instrument: 58 x 67 x 57 cm

Packing w x d x h

Pallet case: 100 x 72 x 83 cm

Extensions value of workplace

Up to approx. 83 dB(A)

(depending on the material to be ground, grinding bowl's rotation, selected

rotational speed)

Order no. for 4 working stations 2 working stations

05.5000.00 05.6000.00



Fast and reliable: The practical Safe-Lock-System



Saves time: Simultaneous grinding of up to 8 samples

#### APPLICATION EXAMPLES

|                        |   |
|------------------------|---|
| Geology and mineralogy | Rock, gravel, sand, minerals  |
| Ceramics               | Porcelain, sintered ceramics, clay, fireclay  |
| Chemistry              | Pesticides, fertilisers, salts, inorganic and organic materials                         |
| Biology                | Plants, leaves, freeze-dried samples  |
| Pharmaceuticals        | Ophthalmological agents, gels, creams, extracts, drugs, pastes, dragées, tablets        |
| Metallurgy             | Ores, sinters   |
| Material technology    | Pigments, precious materials, new materials, alloys, mechanical alloying and activating |
| Analysis preparation   | Spectroscopy, X-ray fluorescence, X-ray structure analysis, chromatography              |

#### FACTS AND ADVANTAGES

- Toothed belt drive for bowls provides constant transmission ratio
- Rotational speed regulated by microprocessor
- Digital display of the actual rotational speed of the supporting disk
- Programmable grinding and break times and grinding sequences – for short time operation adjustable down to the second
- Smaller grinding bowls also possible with an adapter
- RS232 interface for transmission of process parameters (validation)
- Reversing function
- Overload protection with automatic rotational speed adjustment and display
- Maintenance-free drive due to electronically regulated rotary current motor (1.5 kW) with frequency converter and permanently lubricated bearings
- Grinding chamber hood safety lock with stoppage monitoring
- Membrane keyboard
- Robust housing of impact-resistant plastic
- Grinding chamber with forced air ventilation
- Gas pressured springs for easy opening of the cover
- Energy-save-function (electricity-saving mode)
- Certified safety CE
- 2-year guarantee

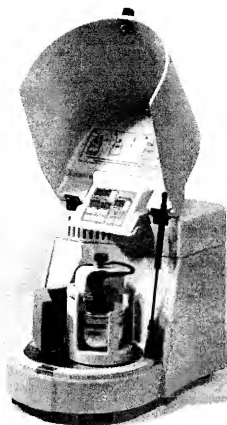


PULVERISETTE 6 *classic line*

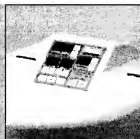
#### THE FRITSCH PLANETARY MONO MILL

- Special grinding force due to a rotational speed of up to 650 rpm
- Low space requirements and ergonomic design
- Particularly easy-to-use
- Timer programming precise to  $\pm$  one second
- Suitable for grinding hard to soft materials, dry or in suspension
- Perfect mixing and homogenising of emulsions
- Simultaneous processing of up to 2 samples
- Useful capacity up to 225 ml
- Bowl sizes 80 ml, 250 ml and 500 ml volume

HIGH PERFORMANCE IN  
MINIMUM SPACE



Imbalance compensation with simple mechanical adjustment



Practical: The membrane keyboard can be operated when the mill is closed

## TECHNICAL DATA

### Electrical details

100-120/200-240 V/1-, 50-60 Hz, 1100 watt  
Motor shaft power in accordance with VDE 0530,

EN 60034

0.75 kW

Weight

Net 63 kg

Gross 83 kg

Dimensions w x d x h

Bench top instrument, 37 x 53 x 50 cm

Packaging w x d x h

Wooden case: 68 x 54 x 72 cm

Emissions value of workplace

Up to approx. 85 dB(A)

(depending on the material to be ground, grinding power shaft, selected rotational speed)

Order no.

05.2000.00

## APPLICATION EXAMPLES

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| <b>Geology and mineralogy</b> | Rock, gravel, sand, minerals  |
| <b>Ceramics</b>               | Porcelain, sintered ceramics, clay, fireclay  |
| <b>Chemistry</b>              | Pesticides, fertilisers, salts, inorganic and organic materials                         |
| <b>Biology</b>                | Plants, leaves, freeze-dried samples  |
| <b>Pharmaceuticals</b>        | Ophthalmological agents, gels, creams, extracts, drugs, pastes, dragées, tablets        |
| <b>Metallurgy</b>             | Ores, sinters   |
| <b>Material technology</b>    | Pigments, precious materials, new materials, alloys, mechanical alloying and activating |
| <b>Analysis preparation</b>   | Spectroscopy, X-ray fluorescence, X-ray structure analysis, chromatography              |

## FACTS AND ADVANTAGES

- Large rotational speed range with accurate display
- Grinding chamber completely encapsulated but easy to open
- Cooling of the grinding chamber with a built-in fan for long grinding times
- Exactly reproducible grinding results thanks to a regulated drive, precise transmission ratio (toothed belt), programmable microprocessor control electronics
- Programmable interval and break times
- Smaller grinding bowls also possible with an adapter
- RS232 interface for outputting process data (validation)
- Monitoring of the grinding parameters even when grinding chamber is open through an ergonomically positioned and always visible, splash proof IP65 membrane keyboard
- Easy cleaning of the grinding elements
- Recyclable plastic housing
- Extensive range of accessories
- Energy save function (electricity saving mode)
- Mains voltage (100-120/200-240 V) configurable at the instrument
- Certified safety CE
- 2-year guarantee



## PULVERISETTE 7 *classic line*

### THE FRITSCH PLANETARY MICRO MILL

- Rotational speed up to 800 rpm
- Fast fine grinding of small quantities
- Small footprint
- Programmable microprocessor control
- Up to 99 repetitions of the grinding cycle
- Suitable for grinding hard to soft materials, including in suspension
- Simultaneous processing of up to 2 samples
- Useful capacity up to 2 x 20 ml
- Grinding bowl sizes of 12 and 45 ml volume

IDEAL FOR SMALLEST QUANTITIES





#### TECHNICAL DATA

##### Electrical details

100-120/200-240 V/1-, 50-60 Hz, 880 watt  
Motor shaft power in accordance with VDE 0530,  
EN 60034

0.37 kW

##### Weight

Net 35 kg

Gross 55 kg

##### Dimensions w x d x h

Bench top instrument: 37 x 53 x 50 cm

##### Packaging w x d x h

Wooden case: 68 x 54 x 72 cm

##### Emissions value of workplace

Up to approx. 82 dB(A)

(depending on the material to be ground, grinding device itself, selected  
rotational speed)

##### Order no.

07.4000 00



Unbeatably fast: Rotational speed up to 800 rpm



Impressive: Fast and fine grinding of smallest quantities

#### APPLICATION EXAMPLES

|                        |   |
|------------------------|---|
| Geology and mineralogy | Rock, gravel, sand, minerals  |
| Ceramics               | Porcelain, sintered ceramics, clay, fireclay  |
| Chemistry              | Pesticides, fertilisers, salts, inorganic and organic materials                         |
| Biology                | Plants, leaves, freeze-dried samples  |
| Pharmaceuticals        | Ophthalmological agents, gels, creams, extracts, drugs, pastes, dragées, tablets        |
| Metallurgy             | Ores, sinters   |
| Material technology    | Pigments, precious materials, new materials, alloys, mechanical alloying and activating |
| Analysis preparation   | Spectroscopy, X-ray fluorescence, X-ray structure analysis, chromatography              |

#### FACTS AND ADVANTAGES

- Large rotational speed range
- Grinding chamber completely encapsulated but easy to open
- Cooling of the grinding chamber with a built-in fan for long grinding times
- Programmable microprocessor control
- Precise rotational speed regulation with display of set/actual values
- Programme-timer for grinding operation and cooling phases
- Reversing function
- Energy save function (electricity saving mode)
- RS232 interface for output of process data and programming of grinding cycles
- Ergonomic IP64 membrane keyboard
- Maintenance-free drive with synchronous motor and frequency converter
- Mains voltage (100-120/200-240 V) configurable on the instrument
- Recyclable plastic housing
- Certified safety CE
- 2-year guarantee



## PULVERISETTE 4 *classic line*

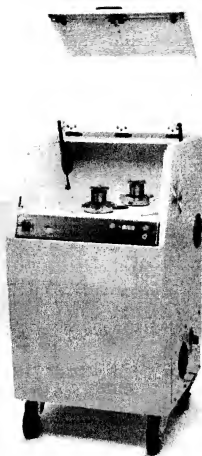
### THE FRITSCH VARIO-PLANETARY MILL

- Flexible configurable grinding conditions: Impact and/or friction
- Rotational speed up to 400 rpm
- Ideal for mechanical alloying and activating
- Simultaneous processing of up to 4 samples
- Specially suited for material research and development applications
- Ultimate fineness down to 0.1  $\mu\text{m}$
- Useful capacity of 2 x 0.5 ml to 2 x 225 ml
- Bowl sizes 12 ml, 45 ml, 80 ml, 250 ml and 500 ml capacity



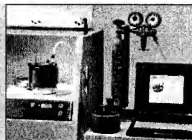
Particularly versatile: The FRITSCH grinding bowl programme

**UNIQUE: WITH VARIABLE  
TRANSMISSION RATIO**



#### TECHNICAL DATA

**Electrical details**  
 400 V/3~, 50-60 Hz, 6000 watt  
 Motor shaft power in accordance with VDE 0530,  
 EN 60034  
 2.2 kW supporting disk  
 2.5 kW planetary disk  
**Weight**  
 Net 320 kg  
 Gross 380 kg  
**Dimensions w x d x h**  
 Floor instrument: 60 x 80 x 110 cm  
**Packing w x d x h**  
 Wooden case: 85 x 85 x 140 cm  
**Emission value of workplace**  
 Up to approx. 85 dB(A)  
 (depending on the material to be ground, grinding bowl/dish, selected  
 rotational speed)  
**Order no.**  
 04.1030 00



The PULVERISETTE 4 grinding in inert gas



#### APPLICATION EXAMPLES

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| <b>Material technology</b>    | Pigments, precious materials, new materials, alloys, mechanical alloying and activating |
| <b>Geology and mineralogy</b> | Rock, gravel, sand, minerals  |
| <b>Ceramics</b>               | Porcelain, sintered ceramics, clay, fireclay  |
| <b>Chemistry</b>              | Insecticides, fertilisers, salts, inorganic and organic materials                       |
| <b>Biology</b>                | Plants, leaves, freeze-dried samples  |
| <b>Pharmaceuticals</b>        | Ophthalmological agents, gels, creams, extracts, drugs, pastes, dragées, tablets        |
| <b>Metallurgy</b>             | Ores, slinters  |
| <b>Analysis preparation</b>   | Spectroscopy, X-ray fluorescence, X-ray structure analysis, chromatography              |

#### FACTS AND ADVANTAGES

- Free programming of the grinding parameters, incl. grinding and break times and grinding cycles through PC software
- Real time display of the rotational speed for monitoring of the grinding process
- WINDOWS™ control and evaluation programme
- Reversing function
- Forced air ventilation of the grinding chamber
- Safety interlock of the grinding chamber with standstill monitoring
- Overload protection through rotational speed adjustment
- Maintenance free drive
- Fault free long service life due to high-performance belt drives and permanently lubricated bearings
- Robust steel housing, service-friendly design
- Membrane keyboard
- Certified safety CE
- 2-year guarantee



## GTM - Gas Pressure and Temperature Measuring System

- For use with PULVERISETTE 4, PULVERISETTE 5 and PULVERISETTE 6
- Data evaluation via PC
- Range of pressure build up to 15 m
- Operating time with fully charged battery approx. 80 h
- Adaptation of the measurement rate to the signal dynamic for maximum possible battery life
- Sleep mode of the radio transmitter with consistent measurement signals

## TECHNICAL DATA

- System requirements: Standard WINDOWS™-PC
- UHF radio transmitter, 10 mW, no approval or fees necessary
- Up to two transmitter components can be operated simultaneously in the mill
- Measurement rate for single and dual transmission operation of up to approx. 200 measurement value/s
- Pressure measurement range 0 to 800 kPa (8 bar)
- Temperature measurement range of the transmitter component 10 to 70 °C
- Resolution of pressure signal: < 0.024 kPa
- Resolution of temperature signal: 0.025 K
- Permissible transient (+2 s) heat of reaction 30 kJ
- Receiver component also functions as charging station for the batteries of the transmitter component
- Range of pressure up to 15 m
- RS232 connection to PC
- 250 ml or 500 ml bowls made of stainless steel



## YOUR ADVANTAGES WITH GTM

The GTM-System can be used wherever batch quantities are ground in a totally enclosed container. Special grinding bowls made of stainless steel in capacities 250 ml and 500 ml are available.

### The GTM-System provides valuable information

- Investigations in the area of mechanical alloying for the production of new amorphous and nano-crystalline materials
- Monitoring and optimisation of grinding processes in industrial applications

Through measurement of the grinding bowl temperature, it is possible to make an integral statement on temperature as a process variable that takes account of the effects of all friction, impact and transformation processes. The continuous and highly sensitive measurement of the gas pressure in the grinding bowl allows the detection of very rapid reactions. The measured gas pressure describes, amongst other things, the interactions of the gas with the surfaces created during grinding (adsorption and desorption of gases).

Extremely rapid phase formations can for the first time be observed IN SITU as an adiabatic process without heat exchange from the system.

Adjustment of the grinding parameters rotational speed, balls/sample material ratio and grinding time can be performed first time without expensive, time-consuming and abortive trials.

Due to precise measurement of reaction times, for example, new materials can be prepared through specific addition of reaction partners, or produced with special mechano-chemical properties.

## **GRINDING BOWLS AND GRINDING BALLS**

To avoid the risk of contaminating the samples with abrasion from the grinding elements, we offer grinding bowls and grinding balls in 8 different materials for the FRITSCH *classic line*. In normal cases, grinding bowls and balls of the same material are used. To shorten the grinding time, balls with a higher density and correspondingly higher impact energy can be used, e.g. tungsten carbide balls in a steel bowl or zirconium oxide balls in a silicon nitride bowl.



**GASSING LID**



**ADDITIONAL LOCK-SYSTEM**

## TECHNICAL DATA

### Material Data for Grinding Bowls/Grinding Balls

| Material  | Main component of the material* | Density g./cm <sup>3</sup> | Abrasion resistance | Use for material to be ground        |
|---|---------------------------------|----------------------------|---------------------|--------------------------------------|
| Agate   | SiO <sub>2</sub>                | 2.65                       | Good                | Soft to medium-hard samples          |
| Sintered corundum   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 3.8                        | Fairly good         | Medium-hard, fibrous samples         |
| Silicon nitride   | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>  | 3.1                        | Excellent           | Abrasive samples, iron-free grinding |
| Zirconium oxide   | ZrO <sub>2</sub>                | 5.7                        | Very good           | Fibrous, abrasive samples            |
| Stainless steel   | Fe - Cr - Ni                    | 7.8                        | Fairly good         | Medium-hard, brittle samples         |
| Tempered steel  | Fe - Cr                         | 7.9                        | Good                | Hard, brittle samples                |
| Hardmetal tungsten carbide  | WC                              | 14.89                      | Very good           | Hard, abrasive samples               |
| Polypropylene disposable bowl<br>(only for PULVERISETTE 7 classic line) |                                 | 0.9                        |                     | For homogenisation                   |

\* At [www.fritsch.de](http://www.fritsch.de), you can find the corresponding element analyses with detailed information about the materials.

### Recommended Bowl Filling

#### I. Grinding balls ≥ 5 mm: Recommended number of balls per grinding bowl

| Grinding Bowl /                 | 12 ml      | 45 ml     | 80 ml      | 250 ml      | 500 ml      |
|---------------------------------|------------|-----------|------------|-------------|-------------|
| Useful capacity (sample volume) | 0.5 - 5 ml | 3 - 20 ml | 10 - 30 ml | 30 - 125 ml | 80 - 225 ml |
| Balls diameter                  |            |           |            |             |             |
| 40 mm                           |            |           |            |             | 4           |
| 30 mm                           |            |           |            | 6           | 8           |
| 20 mm                           |            |           | 5          | 15          | 25          |
| 15 mm                           |            | 7         | 10         | 45          | 70          |
| 10 mm                           | 6          | 18        | 25         | 50          | 100         |
| 5 mm                            | 50         | 180       | 250        | 1200        | 2000        |

#### II. Grinding balls ≤ 3 mm: Recommended ball mass per grinding bowl in grams

| Grinding Bowl /                 | 12 ml      | 45 ml     | 80 ml      | 250 ml      | 500 ml      |
|---------------------------------|------------|-----------|------------|-------------|-------------|
| Useful capacity (sample volume) | 0.5 - 5 ml | 3 - 20 ml | 10 - 30 ml | 30 - 125 ml | 80 - 225 ml |
| Material                        |            |           |            |             |             |
| Zirconium oxide                 | 20         | 70        | 100        | 400         | 800         |
| Tempered steel                  | 30         | 90        | 150        | 500         | 1100        |
| Hardmetal tungsten carbide      | 50         | 200       | 300        | 1000        | 2100        |

Grinding balls with a diameter of 3 mm or less must be weighed out. The above table provides you with the required mass per grinding bowl.

The quantity of grinding balls may be reduced by up to 15%, but, increased abrasion will occur. The specified number/mass of balls per bowl is the minimum quantity; depending on the material properties, it may need to be increased.

In normal cases, grinding bowls and balls of the same material are used. To shorten the grinding time, larger or heavier balls with higher density can be used, e.g.: Tungsten carbide balls in a steel bowl or zirconium oxide balls in a silicon nitride bowl.

## ORDERING DATA

Order No. Article

### PLANETARY MILLS classic line

- PLANETARY MILL PULVERISSETTE 5**  
Instrument without grinding bowls and balls, incl. Safe-Lock clamping system  
+ with 4 grinding bowl fasteners  
05.5000.00 For 100-120/200-240 V/1~; 50-60 Hz, 1300/1600 watt\*  
+ with 2 grinding bowl fasteners  
05.6000.00 For 100-120/200-240 V/1~; 50-60 Hz, 1300/1600 watt\*



- PLANETARY MONO MILL PULVERISSETTE 6**  
Instrument without grinding bowls and balls, incl. Safe-Lock clamping system  
06.2000.00 For 100-120/200-240 V/1~; 50-60 Hz, 1100 watt\*



- PLANETARY MICRO MILL PULVERISSETTE 7**  
Instrument without grinding bowls and balls, incl. clamping system  
07.4000.00 For 100-120/200-240 V/1~; 50-60 Hz, 880 watt\*



- VARIO-PLANETARY MILL PULVERISSETTE 4**  
Instrument without grinding bowls and balls, incl. clamping system  
04.1030.00 For 400 V/3~; 50-60 Hz, 6000 watt  
The PULVERISSETTE 4 can only be operated on a three-phase supply network.



\* The voltage specified in the order is set.

### GTM - GAS PRESSURE AND TEMPERATURE MEASURING SYSTEM

- 05.2510.00 Incl. 250 ml grinding bowl made of stainless steel with special lid, transmitter and separate receiver  
05.2540.00 Incl. 500 ml grinding bowl made of stainless steel with special lid, transmitter and separate receiver



If further grinding bowls and transmitters are required, please ask!



Order No. Article

### GRINDING BOWL WITH LID AND SEAL RING classic line

- Grinding bowl 500 ml volume for PULVERISSETTE 4, PULVERISSETTE 5 and PULVERISSETTE 6**  
50.1050.00 Agate  
50.1060.00 Sintered corundum (99.7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
50.1070.00 Sintered corundum-2 (97% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
50.1310.00 Silicon nitride, with steel casing  
50.1110.00 Zirconium oxide  
50.1100.00 Stainless steel  
50.1090.00 Tempered steel  
50.1010.20 Replacement seal ring PTFE 110/101 mm diameter for silicon nitride grinding bowls  
50.1230.20 Replacement seal ring PTFE 116/100 mm diameter for all other grinding bowls

- Grinding bowl 250 ml volume for PULVERISSETTE 4, PULVERISSETTE 5 and PULVERISSETTE 6**  
50.2025.00 Agate, with steel casing  
50.2060.00 Sintered corundum (99.7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
50.2070.00 Sintered corundum-2 (97% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
50.2310.00 Silicon nitride, with steel casing  
50.2110.00 Zirconium oxide  
50.2100.00 Stainless steel  
50.2090.00 Tempered steel  
50.2080.00 Hardmetal tungsten carbide, with steel casing  
50.2010.20 Replacement seal ring PTFE 85/76 mm diameter for agate and silicon nitride grinding bowls  
50.2230.20 Replacement seal ring PTFE 90/75 mm diameter for all other grinding bowls

- Grinding bowl 80 ml volume for PULVERISSETTE 4, PULVERISSETTE 5 and PULVERISSETTE 6**  
50.4050.00 Agate  
50.4060.00 Sintered corundum (99.7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
50.4310.00 Silicon nitride  
50.4110.00 Zirconium oxide  
50.4100.00 Stainless steel  
50.4090.00 Tempered steel  
50.4080.00 Hardmetal tungsten carbide, with steel casing  
50.4230.20 Replacement seal ring PTFE 80/65 mm diameter for all grinding bowls  
50.1120.09 Adapter (essential, when only one grinding bowl is located in the grinding bowl holder)

- Grinding bowl 45 ml volume for PULVERISSETTE 4 and PULVERISSETTE 7**  
50.7050.00 Agate  
50.7060.00 Sintered corundum (99.7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
50.7310.00 Silicon nitride  
50.7110.00 Zirconium oxide  
50.7100.00 Stainless steel  
50.7090.00 Tempered steel  
50.7080.00 Hardmetal tungsten carbide  
50.7200.00 Polypropylene disposable bowl (only for PULVERISSETTE 7 classic line)  
50.3280.13 Bowl adapter for disposable bowl (only for PULVERISSETTE 7 classic line)  
50.7250.20 Replacement seal ring PTFE 50/40 mm diameter for all grinding bowls

- Grinding bowl 12 ml volume for PULVERISSETTE 4 and PULVERISSETTE 7**  
50.5050.00 Agate  
50.5060.00 Sintered corundum (99.7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
50.5310.00 Silicon nitride  
50.5110.00 Zirconium oxide  
50.5100.00 Stainless steel  
50.5090.00 Tempered steel  
50.5080.00 Hardmetal tungsten carbide  
50.5250.20 Replacement seal ring PTFE 37/26 mm diameter for all grinding bowls

### ACCESSORIES FOR GRINDING IN INERT GAS AND FOR MECHANICAL ALLOYING

- Gassing lid with 2 valves and seal ring for grinding bowls 500 ml**  
50.8000.00 Agate  
50.8200.00 Stainless steel  
50.8400.00 Tempered steel  
50.1230.16 Replacement seal ring Viton for gassing lid  
**Gassing lid with 2 valves and seal ring for grinding bowls 250 ml**  
50.8100.00 Agate  
50.8500.00 Stainless steel  
50.8500.00 Tempered steel  
50.8600.00 Hardmetal tungsten carbide  
50.2230.16 Replacement seal ring Viton for gassing lid  
**Gassing lid with 2 valves and seal ring for grinding bowls 80 ml**  
50.8800.00 Stainless steel  
50.8700.00 Tempered steel  
50.8880.00 Hardmetal tungsten carbide  
50.4230.16 Replacement seal ring Viton for gassing lid  
50.1400.00 Additional lock-system for all grinding bowls 500 ml, 250 ml, 80 ml volume (for the transport of the closed grinding bowl with gassing lid)





Order No. Article

# **GRINDING BALLS (PER PIECE)**

*Grinding balls 40 mm diameter*  
55.0400.06 Sintered corundum (99.7%  $Al_2O_3$ )  
55.0400.31 Silicon nitride  
55.0400.27 Zirconium oxide  
55.0400.10 Stainless steel  
55.0400.09 Tempered steel  
55.0400.08 Hardmetal tungsten carbide

*Grinding balls 30 mm diameter*  
55.0300.05 Agate, polished  
55.0300.06 Sintered corundum (99.7%  $Al_2O_3$ )  
55.0300.31 Silicon nitride  
55.0300.27 Zirconium oxide  
55.0300.10 Stainless steel  
55.0300.09 Tempered steel  
55.0300.08 Hardmetal tungsten carbide

*Grinding balls 20 mm diameter*  
55.0200.05 Agate, polished  
55.0200.06 Sintered corundum (99.7%  $Al_2O_3$ )  
55.0200.31 Silicon nitride  
55.0200.27 Zirconium oxide  
55.0200.10 Stainless steel  
55.0200.09 Tempered steel  
55.0200.08 Hardmetal tungsten carbide

*Grinding balls 15 mm diameter*  
55.0150.05 Agate, polished  
55.0150.06 Sintered corundum (99.7%  $Al_2O_3$ )  
55.0150.31 Silicon nitride  
55.0150.27 Zirconium oxide  
55.0150.10 Stainless steel  
55.0150.09 Tempered steel  
55.0150.08 Hardmetal tungsten carbide

*Grinding balls 10 mm diameter*  
55.0100.05 Agate, polished  
55.0100.06 Sintered corundum (99.7%  $Al_2O_3$ )  
55.0100.31 Silicon nitride  
55.0100.27 Zirconium oxide  
55.0100.10 Stainless steel  
55.0100.09 Tempered steel  
55.0100.08 Hardmetal tungsten carbide

*Grinding balls 5 mm diameter*  
55.0050.05 Agate, polished  
55.0050.27 Zirconium oxide  
55.0050.10 Stainless steel  
55.0050.09 Tempered steel  
55.0050.08 Hardmetal tungsten carbide

## **GRINDING BALLS ≤ 3 MM IN DIAMETER (100-G PACKAGE)**

55.0030.27 Zirconium oxide 3 mm diameter  
55.0020.27 Zirconium oxide 2 mm diameter  
55.0015.27 Zirconium oxide 1.5 mm diameter  
55.0007.27 Zirconium oxide 0.7 mm diameter  
55.0005.27 Zirconium oxide 0.5 mm diameter  
  
55.0030.09 Tempered steel 3 mm diameter  
55.0010.09 Tempered steel 1 mm diameter  
  
55.0030.08 Hardmetal tungsten carbide 3 mm diameter  
55.0016.08 Hardmetal tungsten carbide 1.6 mm diameter  
55.0006.08 Hardmetal tungsten carbide 0.6 mm diameter



## **Test our instruments in practice!**

Alternatively, send us your samples for a free grinding trial after which we will submit a fully documented grinding report identifying the most suitable instrument and accessories to meet your requirements.

A comprehensive collection of grinding reports for various materials and industries can also be found online at [www.fritsch.de](http://www.fritsch.de) under the menu item Sample Preparation / Solutions.

It's worth to take a look!

+49 67 84 70 0

[www.fritsch.de](http://www.fritsch.de)





**FRITSCH**



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2004 004 122 A1 2005.08.18

(12)

# Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2004 004 122.9

(22) Anmeldetag: 28.01.2004

(43) Offenlegungstag: 18.08.2005

(51) Int Cl.: B01J 19/00

B01J 3/00, B02C 19/12, B02C 19/18

(71) Anmelder:

Studiengesellschaft Kohle mbH, 45470 Mülheim,  
DE; Bendele, Tanja, Dr., 45133 Essen, DE

(72) Erfinder:

Bendele, Tanja, 45133 Essen, DE; Weidenthaler,  
Claudia, 45470 Mülheim, DE; Felderhoff, Michael,  
45138 Essen, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu  
ziehende Druckschriften:

US 50 30 600 A

US 47 58 244 A

CAIRA, M.R., et.al.: Acta

Cryst., 1992, B48, S.492-498;;

ROY, S., et.al.: J.Pharm. Sciences.

92(4), S.747-759;;

GRIESER, U., et.al.: J.Pharm. Sciences, 1997, 83(3),

S.352-358;;

MATHEW, M., et.al.: J.Chem.Soc. Perkin Trans  
2, 1974,

188, S.532ff;;

KANO, Junya, et.al.: Application of dry grinding to  
reduction in transformation temperature of  
aluminum hydroxides. In: Int.J.Minor Process.  
60, (2000), S.91- 100;;

BALAŽ, Peter, et.al.: Leaching and dissolution of a  
pentlandite concentrate pretreated by mechanical  
activation. In: Hydrometallurgy,

Vol.57, 2000, S.85-96;;

FALBE, Jürgen, REGITZ, Manfred: RÖMPP-Lexikon  
Chemie,

Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York,

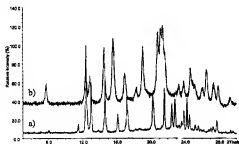
10.Aufl., 1999, S.4637-4638;;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Phasenumwandlung in molekularen Festkörpern

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Phasenumwand-  
lung in molekularen Festkörpern sowie die Verwendung  
von Hochenergie-Mühlen für dieses Verfahren.



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Induzierung und/oder Beschleunigung einer Phasenumwandlung in molekularen Festkörpern sowie die Verwendung von Hochenergie-Mühlen für das Verfahren.

**[0002]** Die fast ausschließlich verwendeten Verfahren zur Generierung von definierten festen Phasen von molekularen Festkörpern beruhen auf der Kristallisation und/oder Ausfällung aus Lösungen, Suspensionen oder Dispersionen. Meist geschieht dies als einer der letzten Reinigungsschritte nach der Synthese der entsprechenden Verbindungen. Häufig werden aber auch gezielt die Kristallisationsbedingungen/Fällungsbedingungen variiert, um bestimmte polymorphe Modifikationen oder amorphe Phasen der eingesetzten Verbindungen in reiner Phase oder als Mischungen verschiedener Phasen herzustellen.

**[0003]** Als Phasen sollen hier nicht nur polymorphe Modifikationen einer chemischen Verbindung verstanden werden, vielmehr sind auch Pseudopolymorphe (Solvate, Hydrate), Addukte, Komplexe, Salze, Co-Kristalle umfaßt, die in verschiedenen Phasen vorliegen können.

**[0004]** Es ist weiterhin bekannt, daß Phasenumwandlungen durch thermische und/oder mechanische Bedingungen beeinflusst werden können. Beispielsweise wird gezielt nach metastabilen Phasen unter definierten thermischen Bedingungen gesucht, wie z.B. in stark unterkühlten Schmelzen oder durch wiederholtes Aufschmelzen und Abkühlen. Diese Verfahren finden lediglich im Mikromaßstab ihre Anwendung und sind daher bisher eher von wissenschaftlichem Interesse.

**[0005]** Aus der Literatur ist bekannt, daß gerade bei der Herstellung von Arzneimitteln immer wieder partielle Phasenumwandlungen bei der Formulierung der Wirk- und Hilfsstoffe beobachtet werden. Besonders bei der Konfektionierung der Wirkstoffe werden beispielsweise partielle Phasenumwandlungen beklagt. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die Phasenumwandlung ungewollt und/oder nur partiell erfolgt. Besonders problematisch sind Phasenumwandlungen, wenn die Produktspezifikation unbeabsichtigt verändert wird und die Verarbeitbarkeit, Bioverfügbarkeit etc. der entsprechenden Verbindungen ungünstig beeinflusst werden.

**[0006]** Die Herstellung stabiler fester Phasen molekularer Verbindungen ist aus verschiedenen Gründen von großer Bedeutung. Denn unterschiedliche Kristallformen besitzen unterschiedliche physikalische, chemische und biologische Eigenschaften. So können sich beispielsweise die thermischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Zersetzungstemperatur),

die Löslichkeit, die Stabilität, das Mahlverhalten, die Kompressibilität, die Bioverfügbarkeit, die Dichte, die optischen Eigenschaften (NLO-Eigenschaften, Farbe, Fluoreszenz), magnetische Eigenschaften, das chemische Reaktionsverhalten und z.B. die Hydrolysegeschwindigkeit deutlich voneinander unterscheiden.

**[0007]** Bisher erfolgte die Herstellung molekularer Festkörper (molekularer kristalliner oder amorpher Phasen) fast ausschließlich über den Weg der Kristallisation und/oder der Ausfällung aus Lösungen, Suspensionen, Dispersion, Lösungsmittelmischungen oder Mischungen dieser sowie durch Lyophilisation. Ein großer Nachteil dieser Verfahren, gerade im großtechnischen Bereich, ist, daß große Mengen an Lösungsmitteln bei den Prozessen anfallen. Weiterhin werden sehr häufig Kristallsolvate oder Solvataddukte gebildet, die die Einsetzbarkeit der Verbindungen beschränken können. Besonders im Bereich der Arzneimittelindustrie besteht ein Interesse daran, Wirkstoffe und Hilfsstoffe stabil und lösungsmittelfrei herzustellen.

**[0008]** Für die Arzneimittelindustrie ist die Herstellung stabiler Phasen besonders relevant, um reproduzierbare, dauerhafte Produktspezifikationen zu gewährleisten.

**[0009]** Auch in der Lebensmittel- und Farbenindustrie besteht ein Bedarf an stabilen, umweltfreundlichen, lösungsmittelfreien und bevorzugt verlustfreien Prozessen zur Herstellung molekularer kristalliner Phasen der jeweiligen Verbindungen; besonders zur Herstellung stabiler molekularer Phasen.

**[0010]** Aus gesundheitlichen, wirtschaftlichen sowie aus Gründen des Umweltschutzes besteht daher ein Bedarf an einem breit anwendbaren, stabilen Verfahren, welches zur Phasenumwandlung in molekularen Festkörpern geeignet ist.

**[0011]** Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Phasenumwandlung von molekularen Festkörpern zur Verfügung zu stellen, das die gezielte Umwandlung des Festkörpers in eine andere feste/kristalline Phase erlaubt.

**[0012]** Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Verfügung gestellt, welches eine Phasenumwandlung in molekularen Festkörpern mittels tribochemischer Methoden induziert und/oder beschleunigt.

**[0013]** Tribochemische Methoden umfassen insbesondere das Hoch-Energie-Mahlen und das Reaktiv-Mahlen. Den genannten Verfahren aus dem Bereich der tribochemischen Methoden ist gemeinsam, daß sie im Wesentlichen mit der Übertragung sehr hoher mechanischer Energien insbesondere in Form hoher kinetischer Energien arbeiten. Sie werden als

Prozesse, die mit der Übertragung hoher kinetischer Energie arbeiten (high kinetic processing, HKP), zusammengefasst.

[0014] Als „molekulare Festkörper“ sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere kristalline molekulare Festkörper, amorphe molekulare Festkörper, glasartige molekulare Festkörper, feste Lösungen, flüssigkristalline molekulare Festkörper sowie Mischungen dieser als auch pastös oder hochviskos vorliegende molekulare Verbindungen zu verstehen. Bevorzugt sind organische Verbindungen sowie ihre Salze.

[0015] Als Phase soll nicht nur die Phase einer Verbindung verstanden werden, vielmehr sind insbesondere auch Phasen der Pseudopolymorphe (Solvate, Hydrate), Addukte, Komplexe, Salze, Co-Kristalle umfaßt, die wiederum in verschiedenen Phasen vorliegen können.

[0016] Als „Phase“ soll der Zustand der molekularen Festkörper verstanden werden, in dem er bezüglich der Zusammensetzung und bezüglich des physikalischen Zustandes gleichförmig ist.

[0017] Insbesondere sind als Phasen polymorphe Phasen von molekularen Verbindungen, Mesophasen, amorphe, glasartige, rotatorische, nematische, amektische, cholestrische, discotische, lyotrope Phasen molekulare Verbindungen gemeint, die sowohl fest als auch pastös, hochviskos oder flüssigkristallin vorliegen können.

[0018] Die molekularen Festkörper bestehen bevorzugtweise aus reinen Phasen. Als eine im Wesentlichen reine Phase soll eine Phase mit einer Reinheit von größer 80% verstanden werden.

[0019] Weiterhin wird insbesondere ein Verfahren zur Verfügung gestellt, welches eine Phasenumwandlung in molekularen Festkörpern mittels Übertragung hoher mechanischer Energien induziert und/oder beschleunigt, insbesondere durch Übertragung hoher kinetischer Energien. Die Übertragung der mechanischen Energie erfolgt beispielsweise über hohe Schlagenergien durch erreichte Beschleunigungen der Mahlkörper, die oberhalb 20 g liegen, insbesondere von bis zu 50 g und höher [Naturkonstante g]. Bevorzugt sind Umwandlungen in molekularen Festkörpern, bei denen eine kristalline Phase in eine andere kristalline Phase überführt wird.

[0020] Ein großer Vorteil des ertindungsgemäßen Verfahrens ist, daß keine oder nur geringe Mengen an Lösungsmitteln verwendet werden.

[0021] Voraussetzung für die Phasenumwandlung in den molekularen Festkörpern ist, daß mit sehr hohen relativen Geschwindigkeiten der Mahlkörper ge-

arbeitet wird. Besonders wichtig sind hierbei die Stöße zwischen den Mahlkörpern, bei denen hohe Energien auf das Mahlgut übertragen werden. Bei den Prozessen unter tribochemischen Bedingungen werden sehr hohe relative Geschwindigkeiten der Mahlkörper von zum Beispiel 14 m/s und mehr angestrebt und erreicht. Normale Kugelmøhlen arbeiten mit Relativgeschwindigkeiten von meist unter 5 m/s.

[0022] Es wird angenommen, daß das Verfahren der tribochemischen Phasenumwandlung im Wesentlichen auf Prozessen beruht, bei denen hohe kinetische Energien einen wesentlichen Teil der Energieübertragung ausmachen.

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2$$

E<sub>kin</sub> kinetische Energie  
m Masse Kugel  
v Geschwindigkeit Kugel

[0023] In einer besonders bevorzugten Variante des Verfahrens kann die Phasenumwandlung in den sogenannten „hot spots“ (hot points) der Periode der Plasma-Phase und/oder in der direkt anschließenden post Plasma-Phase stattfinden. Es können sowohl Phasenumwandlungen induziert als auch durch die in den Gitterdefekten gespeicherte Energien beschleunigt werden. Es ist besonders vorteilhaft, wenn die Phasenumwandlung herbeigeführt wird, während die Verbindung bzw. Verbindungen im Wesentlichen als Festkörper vorliegt.

[0024] Es wird angenommen, daß das Prinzip des Verfahrens mehr auf der Kollision des Mahlgutes mit den Mahlkörpern als auf Scher- und Reibungskräften beruht, wie es bei gängigen Geräten zur Teilchenzerkleinerung üblich ist. Die Kollision des Mahlgutes mit den Mahlkörpern kann zu Zerkleinerungseffekten und Deformierung der eingesetzten molekularen Festkörper führen.

[0025] Abhängig vom verwendeten Mahlmaterial und den gewählten Møhlbedingungen – Umdrehungszahl und den sich daraus ergebenden Beschleunigungen der Mahlkörper, die beispielsweise bei der exemplarisch verwendeten Hoch-Energie-Møhle etwa bis zu 50 g betragen kann – kann ein ausreichender Energieeintrag zur Induzierung und/oder Beschleunigung der Phasenumwandlung erzielt werden. Dabei sind die Umwandlungsbedingungen (Møhle, Umdrehungszahl, Kugelbeschleunigung, Material der Mahlkörper) so zu wählen, daß der beschriebene Prozeß beobachtet wird.

[0026] Gängige Geräte zur Teilchenzerkleinerung, die die hohen kinetischen Energien nicht aufbringen, wie sie durch die High-Energy-Ballmills übertragen werden, sind beispielsweise Mørser und Pistill, Schlagkreuzmøhlen, Kugelmøhlen mit Relativge-

schwindigkeiten der Mahlkörper von etwa maximal 5 m/s, Schlagprallmühlen mit Relativgeschwindigkeiten von etwa maximal 5 m/s, Luftstrahlmühlen mit Relativgeschwindigkeiten von etwa maximal 5 m/s, Walzenmühlen, Nutscheibenmühlen, Schlagstiftmühlen oder Schlagnasenmühlen soweit sie dem heutigen Stand der Technik entsprechen.

**[0027]** Besonders bevorzugte Mühlen für die tribochemische Phasenumwandlung gemäß der vorliegenden Erfindung sind Geräte, die unter den Begriff des „High-Energy-Ballmilling“ fallen oder als Hochenergie-Kugelmühlen gelten. Weitere besonders bevorzugte Geräte sind alle die, die vergleichbar hohe mechanische, insbesondere hohe kinetische Energien übertragen können oder bei denen die Bildung der hot points und der post Plasma Phase auftreten können.

**[0028]** Besonders bevorzugte Geräte für die Verwendung für das erfindungsgemäße Verfahren sind all jene Geräte, die als High-Energy-Ballmills oder Hochenergie-Kugelmühlen bezeichnet werden. Weitere bevorzugte Geräte im Sinne der erfindungsgemäßen Verfahren sind die, deren Verfahren im Wesentlichen auf dem gleichen zugrunde liegenden Prinzip wie die genannten Hochenergie-Kugelmühlen basieren. Verstanden werden soll unter dem im Wesentlichen zugrunde liegenden Prinzip, daß überwiegend hohe mechanische Energien, insbesondere hohe kinetische Energien übertragen werden und/oder sich sogenannte hot-spots bilden in denen eine Art Plasma Phase vorliegt und/oder sich eine post Plasma Phase anschließt.

**[0029]** Besonders geeignete Mühlen sind Planeten-Kugelmühlen wie zum Beispiel die Pulverisette P7 von Fritsch, Schüttelkugel-Mühlen wie die Spex Mixer Mill 2000 aber auch die horizontalen Rotor-Kugelmühlen. Die Nennung der Mühlen ist nicht abschließend zu verstehen.

**[0030]** Besonders geeignete Mahlkörper (Mahlbecher und/oder Mahlkugeln) bestehen aus Sinterkorund (Dichte > 3.8 g/cm<sup>3</sup>), Zirkonoxid (Dichte 5.7 g/cm<sup>3</sup>), rostfreiem Stahl (Dichte 7.8 g/cm<sup>3</sup>), gehärtetem Stahl (Dichte 7.93 g/cm<sup>3</sup>), Wolframkarbid (Dichte 14.89/14.7 g/cm<sup>3</sup>) sowie aus Materialien, die über eine ausreichende Härte und/oder Dichte verfügen, um den gewünschten Effekt im erfindungsgemäßen Verfahren zu erzielen. Besonders bevorzugte Mahlkörper verfügen über hohe Massen, bevorzugt wird die hohe Masse über hohe Dichten des Materials und/oder ein erhöhtes atomares Gewicht erreicht. Die Nennung der Mahlkörper und ihrer Materialien ist in diesem Sinne nicht als abschließend zu verstehen.

**[0031]** Besonders bevorzugt sind kurze Mahldauern, um eine unnötige Zerkleinerung des Mahlgutes auszuschließen und den Temperatureffekt zu mini-

mieren. Kurze Mahldauern liegen im Bereich bis zu 60 Minuten, wobei die Mahldauer auch durch eine Intervallschaltung unterbrochen werden kann. Es sind aber auch längere Mahldauern von über 60 Minuten bis hin zu 48 Stunden denkbar, wobei Mahldauern von wenigen Minuten bis hin zu 10 Stunden bevorzugt sind. Auch bei erhöhten Mahldauern kann es sinnvoll sein, die gesamte Mahldauer in Intervallen durchzuführen.

**[0032]** Vorteilhaft ist es Temperaturprogramme einzusetzen, so daß die Durchführung der Phasenumwandlung bei vorgewählten Temperaturbedingungen, beispielsweise auch bei konstanter Temperatur ermöglicht wird. Im einfachsten Fall kann dies beispielsweise durch eine Intervallschaltung erfolgen.

**[0033]** Desweiteren kann es zweckmäßig sein, die Atmosphäre über dem Mahlgut nach Bedarf einzustellen. Beispielsweise seien definierte Feuchten oder definierte Atmosphären aus Lösungsmitteldämpfen oder eines Gases, Inertgases sowie Mischungen dieser genannt. Besonders zweckmäßig ist auch das Arbeiten unter verschiedenen Drücken, wie beispielsweise bei erhöhten Drücken oder auch mit Unterdrücken, d.h. unter Anlegen eines Vakuums. Es ist für den Fachmann naheliegend, daß sowohl die Temperaturführung als auch die Atmosphäre bzw. die Drücke – erhöhter Druck oder Vakuum – auf die Verfahren im einzelnen abzustimmen sind.

**[0034]** Besonders bevorzugte Lösungsmittel, Lösungsmitteldämpfe oder Gase zur Einstellung einer Atmosphäre sind N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, Argon, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, Kohlenwasserstoffe, Chlorkohlenwasserstoffe, Alkohole (Methanol, Ethanol, Propanol), Ketone, Ester, Ether, Amine, Amide, Halogene, HBr, HCl, HJ. Ganz allgemein können Verbindungen, die in die Gasphase überführt werden können, verwendet werden sowie Mischungen dieser.

**[0035]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich, semi-kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Es ist dem Fachmann bekannt, daß die vorgenannten Verfahrensparameter individuell für jedes Verfahren aufeinander abgestimmt werden.

**[0036]** Es wird angenommen, daß die Phasenumwandlung in den sogenannten „hot spots“ (hot points) der Periode der Plasma Phase und/oder in der direkt anschließenden post Plasma Phase statt findet. Die Phasenumwandlung kann auch durch eines der vorgenannten Ereignisse induziert werden und insgesamt über einen längeren Zeitraum ablaufen oder auch durch das Ereignis beschleunigt werden. Weiterhin können die Phasenumwandlungen an den Grenzflächen der molekularen Festkörper induziert werden; die Phasenumwandlung kann dann beispielsweise durch Wanderung durch den Festkörper

fortschreiten. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch Gleichgewichte zwischen Phasen molekularer Festkörper eingestellt werden. Die Umwandlung einer Phase in eine weitere Phase, wobei weitere intermediäre Phasen durchlaufen werden können, ist ebenfalls möglich. In einer besonders bevorzugten Variante wird der gesamte Festkörper im wesentlichen einheitlich in eine Phase umgewandelt. Dies schließt nicht aus, daß die Festkörper über die, für sie allgemein bekannten Defekte verfügen können. Überlicherweise wird die Phasenumwandlung herbeigeführt, während die Ausgangsverbindung im Wesentlichen als Festkörper vorliegt. In der Regel wird die Temperatur nicht reguliert.

**[0037]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf organische oder anorganische Moleküle angewendet werden, zu denen auch die Makromoleküle zählen.

**[0038]** Molekulare Festkörper sind nicht beschränkt auf monomolekulare Festkörper, sie erstrecken sich auch auf Co-Kristalle, d.h. auf Festkörper aus dem Bereich des Crystal-engineerings, wobei Festkörper aus dem Bereich des Crystal-engineerings, wie oben beschrieben, vorliegen können. Desweiteren sind unter molekularen Festkörpern auch jene zu verstehen, die Lösungsmittel im Kristallgitter eingeschlossen haben, sei es statistisch, als Addukte oder stöchiometrisch auf festen Gitterplätzen.

**[0039]** Die im Wesentlichen aus organischen und/oder anorganischen Molekülen sowie aus möglichen Mischungen bestehenden Festkörper sind beispielsweise synthetische oder natürliche, arzneiliche und/oder kosmetische Wirk-, Hilfsstoffe, Lebensmittelzusatzstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Imprägnierungsmittel, Antioxidantien, Konservierungsmittel; molekulare Festkörper, die in Waschmitteln Anwendung finden, Detergentien, Tenside; Substanzen, die für die Datenspeicherung verwendet werden oder beispielsweise molekulare Magnete. Als Wirkstoffe aus dem Bereich des Pflanzenschutz gelten insbesondere Fungizide, Pestizide, Insektizide etc.

**[0040]** Grundsätzlich kommen für das erfindungsgemäße Verfahren alle molekularen Festkörper in Frage, die in wenigstens zwei verschiedenen Phasen, davon wenigstens einer kristallinen Phase, vorliegen können.

**[0041]** Auch Mischungen organischer und anorganischer Verbindungen können im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden sowie Komplexe, Salze, Co-Kristalle, Mischphasen oder Mischkristalle aus ihnen.

**[0042]** Zweckmäßig ist auch die Verwendung von Mischungen aus molekularen Festkörpern und Hilfsstoffen. Als Hilfsstoffe sind insbesondere die in der pharmazeutischen Industrie verwendeten Hilfsstoffe

sowie alle Hilfsstoffe, die in der späteren Weiterverarbeitung der molekularen Festkörper eine Rolle spielen können zu verstehen. Vorteilhaft kann es beispielsweise sein, direkt eine fertige Formulierung aus molekularen Festkörpern und Hilfsstoffen dem Verfahren zu unterwerfen und anschließend zu verpressen.

**[0043]** Grundsätzlich sind Umwandlungen bevorzugt, die einen Gehalt des angestrebten molekularen Festkörpers bereitstellen, um den gewünschten Effekt im jeweiligen Fall zu erzielen.

**[0044]** Des weiteren sind Verfahren bevorzugt, bei denen eine Phasenumwandlung oder Phasenumwandlungen zwischen polymorphen Modifikationen stattfindet. Besonders bevorzugt sind dabei Umwandlungsgrade von 80% bezogen auf die Gesamtheit der ursprünglichen Phasen. Der Grad der Umwandlung kann beispielsweise durch Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt werden.

**[0045]** Es können aber auch amorphe, glasartige Phasen im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt und in kristalline Phasen umgewandelt werden. Angestrebt werden Kristallinitäten von über 80% in den molekularen Festkörpern. Besonders bevorzugt ist die Generierung nur einer einzigen polymorphen Modifikation.

**[0046]** Ausführungsvarianten der erfindungsgemäßen Verfahren ermöglichen auch die Umwandlung von nicht phasenrein vorliegenden Modifikationen in phasenreine Modifikationen.

**[0047]** Die über die erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polymorphe, Hydrate und/oder Addukte können aus wenigstens einer organischen oder anorganischen Verbindung bestehen aber auch aus einer Vielzahl von Verbindungen, wie dies beispielsweise in Solvaten, Co-Kristallen, Komplexen, Salzen, Mischkristallen der Fall sein kann.

**[0048]** Die molekularen Festkörper, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind, können beispielsweise Verwendung bei der Herstellung eines Arzneimittels finden. Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist hier von Vorteil, da es eine lösungsmittelfreie Herstellung ermöglicht.

**[0049]** Eine Forderung, die viele Arzneimittel erfüllen müssen/sollten, ist beispielsweise, daß sie im Wesentlichen lösungsmittelfrei vorliegen. Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß Solvate, Lösungsmittel-Addukte oder Hydrate der Wirkstoffe, die aus einem vorherigen, beispielsweise aufreigenden Kristallisationsschritt erhalten werden, nun in eine stabile lösungsmittel- und hydrattreie polymorphe Modifikation überführbar sind. Gerade für diesen Anwendungszweck erweist

es sich als besonders vorteilhaft, wenn eine definierte Atmosphäre, Luftfeuchtigkeit oder Vakuum/erhöhter Druck unter Temperaturführung des Verfahrens vorgegeben werden.

**[0050]** Bei der Herstellung von Arzneimitteln ist besonders vorteilhaft, daß eine spätere Phasenumwandlung bei der Homogenisierung, der Kompaktierung, der Granulierung oder beispielsweise beim Tablettenpressen der pharmazeutischen Formulierungen sehr unwahrscheinlich wird und somit die vorgegebene Produktspezifizierung, wie zum Beispiel ihre Bioverfügbarkeit gewährleistet werden kann, wenn erfindungsgemäß erhaltene Wirkstoffe eingesetzt werden. Zusätzlich kann in vielen Fällen sicherlich eine Homogenisierung oder Mahlung der Verbindung entfallen.

**[0051]** Weitere sehr vorteilhafte Aspekte der erfindungsgemäßen Vorgehensweise sind hohe Raum-Zeit-Ausbeuten sowie hohe absolute Ausbeuten. Ein wesentliches und besonders günstiges Merkmal vieler molekularer Festkörper, die dem erfindungsgemäßen Verfahren unterworfen wurden, ist ihre erhöhte Dichte gegenüber dem Ausgangsmaterial. Es ist besonders erwünscht molekulare Festkörper mit der größten Dichte zu isolieren.

**[0052]** Es wird angenommen, daß für die Beispiele, bei denen der Dichteunterschied genügend groß ist und die Stärke aller inter- und intramolekularen Wechselwirkungen möglicherweise die Phasenumwandlung nicht dominiert, die dichteren Packungen ausgebildet werden, wenn gleichzeitig ein ausreichender Energieeintrag stattfindet.

**[0053]** Möglich ist auch die Umwandlung von Solvaten oder Lösungsmitteladdukten in stabile Hydrate der entsprechenden Verbindungen. Dies kann durch eine abgestimmte Prozessführung ermöglicht sein; bei der beispielsweise zunächst ein Vakuum angelegt wird und anschließend eine bestimmte Feuchte, wahlweise in Verbindung mit einer Temperaturführung, vorgegeben wird. In einer besonders bevorzugten Variante wird die Temperatur nicht reguliert.

**[0054]** Möglich ist ferner auch die Umwandlung von Solvaten oder Lösungsmitteladdukten in andere Solvate oder Lösungsmitteladdukte der entsprechenden Verbindungen, die beispielsweise stabiler oder pharmakologisch unbedenklicher sind. Dies kann durch eine abgestimmte Prozessführung, bei der beispielsweise zunächst ein Vakuum angelegt wird und anschließend bestimmte Lösungsmitteldämpfe oder Mischungen dieser mit Luftfeuchtigkeit, wahlweise in Verbindung mit einer Temperaturführung, vorgegeben werden, ermöglicht sein.

**[0055]** Möglich ist weiterhin die Umwandlung von Solvaten oder Lösungsmitteladdukten in stabile Lö-

sungsmittelfreie molekulare Festkörper der entsprechenden Verbindungen. Dies kann durch eine abgestimmte Prozessführung, bei der beispielsweise zunächst ein Vakuum angelegt wird und/oder anschließend eine bestimmte Atmosphäre vorgegeben wird, die die Entfernung der Lösungsmittelmoleküle ermöglicht, wahlweise kann dies in Verbindung mit einer Temperaturführung, vorgesehen sein. Als Atmosphären sind Gase (Inertgase) und Lösungsmitteldämpfe sowie Mischungen dieser bevorzugt. Besonders bevorzugt sind  $N_2$ , Argon,  $CO_2$ , Luft.

**[0056]** Für die erfindungsgemäß erhaltenen Feststoffe kommt z.B. die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten polymorphen Modifikationen als Wirkstoff, Hilfsstoff, Pigment, Farbstoff, magnetisches Material, optisch aktives Material, Hochenergetische Material, waschaktives Detergens, Speichermedium oder Lebensmittelzusatzstoff in Frage.

**[0057]** Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß eine verlustfreie oder fast verlustfreie Prozessführung mit geringeren Produktionskosten ermöglicht wird. Das Verfahren ist wesentlich umweltfreundlicher als lösungsmittelabhängige Phasenumwandlungen.

**[0058]** Des weiteren sind auch mit diesen Verfahren hohe Durchsätze möglich. Heutzutage sind bereits Geräte erhältlich, die ein Fassungsvermögen von bis zu 400 L aufweisen, aber auch größere Kapazitäten sind denkbar.

**[0059]** Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration exemplarisch durchgeführter Phasenumwandlungen an exemplarisch ausgewählten Verbindungen. Sie sind lediglich als mögliche, exemplarisch dargestellte Vorgehensweisen zu verstehen, ohne die Erfindung auf deren Inhalt zu beschränken.

**[0060]** Der Nachweis der jeweiligen Modifikation/Form wurde mit der Röntgenpulverdiffraktometrie geführt: Röntgendiffraktometer: SToe STADI P Transmissionsdiffraktometer, CuK $\alpha$ : 1.54060 Å, linear ortsempfindlicher Detektor, Meßbereich 5-40°2Theta, Schrittweite 0.01°2Theta, Messzeit 960 sec/step.

#### Beispiel 1:

**[0061]** 2-Sulfanilamido-4-methylpyrimidin, INN: Sulfamerazin: Sulfamerazin wird als Kombinationspräparat zusammen mit Trimethoprim als Antibiotikum verabreicht. Das Sulfonamid greift in die Synthese der Folsäure ein und verdrängt dort die p-Aminosäure. Dadurch hemmt es kompetitiv den ersten Schritt der Folsäurebildung der Bakterien. Diese Störung unterbindet die Vermehrung der Bakterien.

**[0062]** Vom Sulfamerazin (M. R. Caira et al, Acta.



Cryst. 1992, B48, 492-498, S. Roy et al, 2003, J. Pharm. Sciences, 92(4), 747-759) sind bisher zwei polymorphe Modifikationen in der Literatur bekannt. Die Form 1 mit der Elementarzelle  $Pn2_1a$  besitzt einen Schmelzpunkt von etwa 235°C. Die Form 2 besitzt die Elementarzelle  $Pbca$  und wandelt sich bei etwa 170°C in die stabilere Form 1 um. Von beiden polymorphen Formen ist bekannt, daß sie beim Mahlen keine Umwandlung in eine andere Phase durchlaufen. Die Dichte der Form 1 wird mit 1.35 g/cm<sup>3</sup> angegeben und die der Form 2 mit 1.43 g/cm<sup>3</sup>).

**[0063]** Die Form 2 ist bevorzugt, da sie das Sulfamerazin besser freisetzt und weniger hygroscopisch ist. Allerdings kann die Form 2 nur aus unerwünschten Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Acetonitril oder einer Mischung aus Wasser und Acetonitril, in akzeptablen Kristallisationszeiten erhalten werden. In großtechnischen Prozessen werden bisher Bedingungen eingehalten, die nur zur Bildung der Form 1 führen.

**[0064]** Das Sulfamerazin der Form 1 konnte als Feststoff vollständig in die Form 2 umgewandelt werden. Nachgewiesen wurde die Umwandlung über die Röntgenpulverdiffraktometrie. Hoch-Energie-Mühle: Model Fritsch Pulverisette 7; Mahlbecher: gehärteter Stahl, Volumen 10 ml; Kugeln: gehärteter Stahl, 8 g/je Kugel, 4 Kugeln je 10 ml Mahlbecher  
Umdrehungen: 800 Umdrehungen/min  
Substanzmenge: 1.0 g Versuche 1.1, 1.2, 1.3 und 1.4;  
10.0 g Versuche 1.5, 1.6  
Zeit: siehe jeweilige Versuche  
Temperaturführung: ohne Temperaturführung

**[0065]** 1.1 Es wurden 1.0 g des käuflichen Sulfamerazin Form 1 (**Fig. 1.1a**) unter normaler Atmosphäre für 1 Stunde bei 800 Umdrehungen/min gemahlen. Erhalten wurde eine nahezu vollständige Umwandlung der Form 1 in die erwünschte Form 2, siehe **Fig. 1.1b**.

**[0066]** 1.2 Es wurden 1.0 g des käuflichen Sulfamerazin Form 1 (**Fig. 1.2a**) unter normaler Atmosphäre für 5 Minuten bei 800 Umdrehungen/min gemahlen. Das Diffraktogramm der vermessenen Probe zeigt deutlich verbreiterte Reflexe, die sich jedoch noch der Form 1 zuzuordnen sind, siehe **Fig. 1.2b**.

**[0067]** 1.3 Es wurden 1.0 g des käuflichen Sulfamerazin Form 1 unter normaler Atmosphäre für 15 min Minuten bei 800 Umdrehungen/min gemahlen. Das Diffraktogramm der vermessenen Probe zeigt sehr breite Reflexe, die auf einen erhöhten Anteil an amorphen Anteilen hinweisen. Die beobachteten Reflexe sind jedoch noch der Form 1 zuzuordnen.

**[0068]** 1.4 Es wurden 1.0 g des käuflichen Sulfamerazin Form 1 (**Fig. 1.3a**) unter normaler Atmosphäre

für 30 min Minuten bei 800 Umdrehungen/min gemahlen. Das Diffraktogramm der vermessenen Probe zeigt sehr schmale Reflexe, die alle der Form 2 zuzuordnen sind, siehe **Fig. 1.3b**.

**[0069]** Ein Vergleich der Ergebnisse des Beispiels 1.1 mit dem des Beispiels 1.3 zeigt, daß durch eine verlängerte Verfahrensdauer nur eine Verbreiterung der Reflexe der Form 2, die auf eine Abnahme der Kristallinität der Probe zurückzuführen ist, bewirkt wird.

**[0070]** 1.5: Es wurden 10.0 g des käuflichen Sulfamerazin Form 1 unter normaler Atmosphäre für 15 Minuten bei 800 Umdrehungen/min gemahlen. Das Diffraktogramm der vermessenen Probe zeigt sehr breite Reflexe, die auf einen erhöhten Anteil an amorphen Anteilen hinweisen. Die beobachteten Reflexe sind die der Form 1.

**[0071]** 1.6 10.0 g des käuflichen Sulfamerazin Form 1 wurden unter normaler Atmosphäre für 30 min Minuten bei 800 Umdrehungen/min gemahlen. Das Diffraktogramm der vermessenen Probe zeigt sehr schmale Reflexe, die alle der Form 2 zuzuordnen sind, siehe **Fig. 1.4**.

**[0072]** Wird die Probe bis zu einer Gesamtmahldauer von 60 Minuten weiter vermahlen, so werden wieder die gemessenen Reflexe der Form 2 breiter.

#### Beispiel 2:

**[0073]** 5-Acetamido-1,3,4-thiadiazol-2-sulfonamid, INN: Acetazolamid: Die Sulfonamidgruppe des Wirkstoffes ist essentiell für seine Wirkung als Carboanhydrasehemmer und bewirkt damit vor allem eine vermehrte Ausscheidung von Wasser und Salzen über die Nieren. Gelegentlich wird es als Zusatzepileptikum bei schwerbehandelbarer Epilepsie eingesetzt.

**[0074]** Bekannte polymorphe Formen des Acetazolamid sind die Modifikation 1 mit der Elementarzelle  $P2_1/n$  und die Modifikation 2 mit der Elementarzelle  $P1$ . Obwohl die Modifikation 1 bei Raumtemperatur die metastabile Phase darstellt, wandelt sie sich über einen langen Zeitraum nicht um. Die Modifikation 2 ist die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile. Die Modifikation 1 kann über Erhitzen der Modifikation 2 erhalten werden, die sich bei 120–148°C in diese umwandelt. Aus der Literatur (U. Griesser, A. Burger, K. Brandstätter; J. Pharm. Sciences, 1997, 86(3), 352-358) ist bekannt, daß sich die Modifikation 1 nicht wieder durch Aufgeben von mechanischem Stress in Form von Mahlen oder Druck sowie ihrer Lagerung innerhalb eines Zeitraums von über 5 Jahren in die Modifikation 2 zurückumwandelt. Auch die Umwandlung der Modifikation 2 in die Modifikation 1 unter mechanischem Stress wurde bisher nicht beob-

bachtet, obwohl die Modifikation 1 gegenüber der Modifikation 2 über eine größere Dichte verfügt (Modifikation 1: 1.77 g/cm<sup>3</sup>, Modifikation 2: 1.749/1.751 g/cm<sup>3</sup> (M. Mathew, G. J. Palenik, J. Chem. Soc. Perkin Trans 2., 1974, 188, 532 ff.).

**[0075]** Es konnte eine nahezu vollständige Umwandlung der Modifikation 2 in die Modifikation 1 induziert werden. Nachgewiesen wurde die Umwandlung über die Röntgenpulverdiffraktometrie. Hoch-Energie-Mühle: Model Fritsch Pulverisette 7; Mahlbecher: gehärteter Stahl, Volumen 10 ml; Kugeln: gehärteter Stahl, 8 g/je Kugel, 4 Kugeln je 10 ml Mahlbecher  
Umdrehungen: 800 Umdrehungen/min Versuche 2.1, 2.2  
400 Umdrehungen/min Versuche 2.3  
Substanzmenge: 1.0 g  
Zeit: siehe jeweilige Versuche

**[0076]** 2.1 Es wurden 1.0 g der Modifikation 2 des Acetazolamids (**Fig. 2.1a**) für 1 Stunde dem Verfahren bei 800 Umdrehungen/min unterworfen. Isoliert wurde das nahezu vollständig in die Modifikation 1 umgewandelte Acetazolamid, siehe **Fig. 2.1c**.

**[0077]** 2.2 Es wurden 1.0 g der Modifikation 2 des Acetazolamids (**Fig. 2.1a**) für 5 Minuten bei 800 Umdrehungen/min dem Verfahren unterworfen. Das Diffraktogramm der vermessenen Probe zeigt sehr breite Reflexe, die auf einen erhöhten Anteil an amorphen Anteilen hinweisen. Die beobachtete Reflexe sind der eingesetzten Modifikation 2 zuzuordnen, siehe **Fig. 2.2b**.

**[0078]** 2.3 Wie Versuch 2.2, jedoch wurde das Acetazolamids für 30 Minuten bei 800 Umdrehungen/min dem Verfahren unterworfen. Bei einer Behandlungszeit von 30 min wird die Modifikation 1 isoliert, siehe **Fig. 2.2b**; **Fig. 2.2a** vor dem Vermahlen (Modifikation 2).

**[0079]** 2.4 Wie Versuch 2.2, jedoch wurde das Acetazolamids für 45 Minuten bei 800 Umdrehungen/min dem Verfahren unterworfen. Bei dieser Behandlungszeit wird ebenfalls die Modifikation 1 isoliert, hier sind die beobachteten Reflexe jedoch etwas schmaler als bei einer Behandlungszeit von 30 min.

**[0080]** 2.5 Es wurden 1.0 g der Modifikation 2 des Acetazolamids (**Fig. 2.3a**) für 30 Minuten bei 400 Umdrehungen/min dem Verfahren unterworfen. Das Diffraktogramm der vermessenen Probe zeigt sehr breite Reflexe, die auf einen erhöhten Anteil an amorphen Anteilen hinweisen. Die beobachtete Reflexe sind der eingesetzten Modifikation 2 zuzuordnen, siehe **Fig. 2.3b**.

**[0081]** 2.6 Wie Versuch 2.5, jedoch wurde das Acetazolamids für 60 Minuten bei 400 Umdrehungen/min

dem Verfahren unterworfen. Auch unter diesen Bedingungen wird keine Phasenumwandlung beobachtet.

Beispiel 3:

**[0082]** Chlorpropamid: Chlorpropamid ist ein Arzneimittel gegen Diabetes mellitus (Antidiabetikum) und gehört zur Gruppe der Sulfonharnstoffstoffe. Die Sulfonamidgruppe des Chlorpropamid ist essentiell für seine Wirkung als Carboanhydrasehemmer. Die Wirkung des Arzneimittels beruht auf einer erhöhten Freisetzung von Insulin, welches seinerseits den Blutzuckerspiegel senkt.

**[0083]** Kommerziell ist Chlorpropamid als Form A erhältlich. Die metastabile Form C hingegen kann durch Erhitzen der Form A über einen Zeitraum von 3 Stunden bei 115°C erhalten werden. Aus K. Morris et al ist bekannt, daß die Form A unter keiner der aufgeführten mechanischen Belastungen detektierbare Phasenumwandlungen zeigt. Wohingegen die Form C, wenn sie den mechanischen Belastungen unterworfen wird, eine teilweise Phasenumwandlung in die Form A aufweist.

**[0084]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Form A zum Teil in die Form C überführt werden und die Form C vollständig in die Form A.  
Hoch-Energie-Mühle: Model Fritsch Pulverisette 7; Mahlbecher: gehärteter Stahl, Volumen 10 ml; Kugeln: gehärteter Stahl, 8 g/je Kugel, 4 Kugeln je 10 ml Mahlbecher  
Umdrehungen: 800 Umdrehungen/min  
Substanzmenge: 1.0 g  
Zeit: siehe jeweilige Versuche

**[0085]** 3.1 Chlorpropamid Form A (**Fig. 3.1a**) wurde über einen Zeitraum von 1 Stunde unter den aufgeführten Bedingungen behandelt. Zusätzlich zu einer deutlichen Verbreiterung der Reflexe kann eine teilweise Umwandlung in die Form C beobachtet werden, siehe **Fig. 3.1b**.

**[0086]** 3.2 Chlorpropamid Form C (**Fig. 3.2a**) wurde über einen Zeitraum von 15 Minuten unter den aufgeführten Bedingungen vermahlen. Zusätzlich zu einer deutlichen Verbreiterung der Reflexe kann eine deutlich erkennbare beginnende Umwandlung in die Form A beobachtet werden, siehe **Fig. 3.2b**.

**[0087]** 3.3 Chlorpropamid Form C (**Fig. 3.3a**) wurde über einen Zeitraum von 60 Minuten unter den aufgeführten Bedingungen vermahlen. Die Probe hat sich vollständig in die Form A umgewandelt, siehe **Fig. 3.3b**.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Induzierung und/oder Beschleunigung

nigung wenigstens einer Phasenumwandlung in molekularen Festkörpern, **dadurch gekennzeichnet**, daß der molekulare Festkörper einer tribochemischen Behandlung unterworfen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phasenumwandlung im wesentlichen mittels Übertragung hoher mechanischer Energien erreicht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Phasenumwandlung im wesentlichen mittels Übertragung hoher kinetischer Energien erreicht wird

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Umwandlung in eine kristalline Phase handelt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Phasenumwandlung an den Grenzflächen des Festkörpers induziert wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung zwischen zwei polymorphen Modifikationen stattfindet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung aus einer amorphen oder glasartigen Phase in eine oder mehrere kristalline Phasen stattfindet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein nicht phasenrein vorliegender Festkörper in eine phasenreine Modifikation umgewandelt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Festkörper organischen Ursprungs sind.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Festkörper Mischungen anorganischer und organischer Moleküle sind.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine semi-kontinuierliche Prozessführung erfolgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es unter einer definierten Atmosphäre erfolgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es unter einem definierten Druck erfolgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis

13, dadurch gekennzeichnet, daß es unter Temperaturführung erfolgt.

15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß der Festkörper nach der Phasenumwandlung über eine größere Dichte verfügt.

16. Verwendung von Hochenergie-Mühlen zur Durchführung von Phasenumwandlungen nach einem Verfahren der vorgenannten Ansprüche.

Es folgen 10 Blatt Zeichnungen

